

126762

**DİMETİLAMİNOETİLTİYO GRUPLARI İÇEREN
ASİMETRİK PORFİRAZİNLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Nurten KORKMAZ
(509991113)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2002

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Esin HAMURYUDAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

İTÜ YÜKSEK ÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANİŞYON BİRETTİ

MAYIS 2002

126762

ÖNSÖZ

İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Yüksek Lisans çalışmam için her türlü imkanı sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her türlü konuda destek olan değerli hocam ve tez danışmanım Doç.Dr. Esin HAMURYUDAN'a;

Başta Doç.Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR olmak üzere Anorganik Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm öğretim görevlileri ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma;

Her zaman sevgisiyle bana destek olan arkadaşım Arş.Gör. Ayfer KALKAN'a;

Tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen ve yardımcı olan aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2002

Nurten KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Makrosiklik Bileşikler	4
2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi	6
2.1.1.1. Makrohalka Oluşumuna Halkalaşma Tipinin Etkisi	8
2.1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapatma Metotları	10
2.1.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği	10
2.1.2.2. Polimerlerin Parçalanması	11
2.1.2.3. Template Etki	11
2.2. Porfirinler	14
2.2.1. Porfirin Sentezleri	15
2.3. Ftalosiyaninler	18
2.3.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	21
2.3.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	22
2.3.3. Asimetrik Ftalosiyaninler	26
2.3.3.1. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	27
2.4. Porfirazinler	30
2.4.1. Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri	31
2.4.1.1. Magnezyum (II) Porfirazinler	34
2.4.1.2. Metalsiz Porfirazinler	35
2.4.1.3. Nikel (II) ve Kobalt (II) Porfirazinler	36
2.4.1.4. Vanadyum Porfirazinler	36
2.4.1.5. Mangan Porfirazinler	37
2.4.1.6. Osmiyum ve Demir Porfirazinler	37
2.4.1.7. Sandviç Şeklindeki Porfirazin Dimerleri	38
2.4.1.8. Polimer Porfirazinler	39
2.4.2. Spektral Özellikleri	39
2.4.3. Pozisyon İzomerleri	41
2.4.4. Asit-Baz Özelliği	43
2.4.5. Yükseltgenme ve İndirgenme Özellikleri	44
2.4.6. Porfirazinlerin Koordinasyon Kimyası	45
2.4.7. Porfirazinlerin Uygulama Alanları	46
2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	48

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	49
3.1. Kullanılan Cihazlar	49
3.2. Kullanılan Maddeler	49
4. DENEYSEL KISIM	50
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	50
4.1.1. Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi	50
4.1.2. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi	51
4.1.3. β -dimetilaminoetilklorürhidroklorür sentezi	51
4.1.4. Bis(2-dimetilaminoetiltiyo)maleonitril sentezi	52
4.1.5. 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinato magnezyum (II) sentezi: MgPz	53
4.1.6. [22,23-Di(2-trimetilamonyumetiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinatomagnezyum]diiodür sentezi: $[Mg(Pzq)^{2+}.2I^-]$	53
4.1.7. 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)- μ -27H,29H-tribenzo[b,g,l] porfirazin sentezi: H_2Pz	54
4.1.8. 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinato çinko (II) sentezi: ZnPz	55
4.1.9. 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinato kobalt (II) sentezi: CoPz	55
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	57
KAYNAKLAR	61
EKLER	65
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

Pz	: Porfirazin
Pc	: Ftalosiyanin
H₂Pz	: Metalsiz porfirazin
CoPz	: Kobalt porfirazin
ZnPz	: Çinko porfirazin
MgPz	: Magnezyum porfirazin
CuPz	: Bakır porfirazin
MPz	: Metalli porfirazin
Pz^t	: Tetratersiyer butil porfirazin
H₂Pz^t	: Metalsiz tetratersiyer butil porfirazin
MPz^t	: Metalli tetratersiyer butil porfirazin
PPz	: Polimer porfirazin
CuPPz	: Bakır polimer porfirazin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
MgPc	: Magnezyum ftalosiyanin
NBS	: N-brom süksinimid
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
TSE	: Tetrasiyanoetilen
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IR	: Infra-red
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-vis	: Ultraviyole-visible
FTIR	: Fourier Transform Infrared

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Piroller ve aldehitlerden elde edilen porfirinlerin verimi.....	15
Tablo 2.2. Formaldehitin çeşitli 3,4-R,R'-pirollerle kondenzasyonu ile elde edilen oktasüstitüe porfirinlerin verimi.....	17
Tablo 2.3. H ₂ Pz ^t 'de ¹³ C NMR kimyasal kaymanın değerleri (δ,ppm).....	41
Tablo 2.4. MPz ^t 'nin röntgen elektron spektral verileri.....	43
Tablo 4.1. Bis(2-dimetilaminoetil)maleonitril'e ait elementel analiz sonuçları.....	52



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1	: a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanin.....	2
Şekil 2.1	: Bazı makrosiklik bileşikler.....	4
Şekil 2.2	: İlk sentezlenen taç eter bileşiği (Dibenzo-18-taç-6).....	5
Şekil 2.3	: Kriptand (a), Podand Kompleksi (b).....	6
Şekil 2.4	: Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu.....	7
Şekil 2.5	: Makrosiklik bileşiklerin sentezi için, bazı halka kapatma metotları.....	7
Şekil 2.6	: a) Halkalaşma (intramoleküler) b) Bir zincirin polikondenzasyonu (intermoleküler).....	8
Şekil 2.7	: Tek komponentin halkalaşması.....	9
Şekil 2.8	: İki komponentin halkalaşması.....	9
Şekil 2.9	: Halka yapısındaki amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi.....	10
Şekil 2.10	: Lineer polimerlerden halkalı yapıların eldesi.....	11
Şekil 2.11	: Template etki ile halka oluşumu.....	12
Şekil 2.12	: Template etkinin karşılaştırılması.....	12
Şekil 2.13	: Template etkiyle aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu.....	13
Şekil 2.14	: Template etkiyle farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu.....	14
Şekil 2.15	: Tetrapirrol kondenzasyonu kullanılarak iki yöntemle porfirin sentezi.....	15
Şekil 2.16	: 2-hidroksimetilpirolün kendisiyle kondenzasyonu ile porfirin sentezi.....	16
Şekil 2.17	: Alkenil alkil eterlerden oktaalkilporfirin sentezi.....	16
Şekil 2.18	: Formaldehitin 3,4-disübstitüe piroller ile kondenzasyonu ile oktasübstitüe porfirin sentezi.....	17
Şekil 2.19	: İzomerik karşımın indirgenmesiyle ile oluşan oktaetilporfirin.....	18
Şekil 2.20	: Metalli Pc'lerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	23
Şekil 2.21	: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.22	: Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	24
Şekil 2.23	: Uranil ftalosiyanin (süperftalosiyain).....	25
Şekil 2.24	: Taç eter ve aza-makrohalkaları içeren asimetric ftalosiyaninler.....	26
Şekil 2.25	: Heksakis(alkiltiyo) sübstitüe asimetric ftalosiyaninlerin sentezi.....	27
Şekil 2.26	: Asimetric ftalosiyanin sentezi.....	28
Şekil 2.27	: Polimer üzerinden sentezlenen asimetric ftalosiyanin.....	28
Şekil 2.28	: Subftalosiyanin üzerinden asimetric ftalosiyanin sentezi.....	29
Şekil 2.29	: Yarı simetric ftalosiyanin sentezi.....	30
Şekil 2.30	: Porfirazin sentezi.....	31

Şekil 2.31	: Porfirazin sentezi için 2,3-disiyano[5,6,7,8] dibenzbarrelen hazırlanması.....	33
Şekil 2.32	: Porfirazinlerin türevlerinin hazırlanması.....	34
Şekil 2.33	: Randomer karışımı.....	42
Şekil 2.34	: İlk sentezlenen Pz'lerden biri.....	46
Şekil 4.1	: Bis(2-dimetilaminoetiltiltiyo)maleonitril sentezi.....	52
Şekil 4.2	: 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinatomagnezyum (II).....	53
Şekil 4.3	: [22,23-Di(2-trimetilamonyumetiltiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinatomagnezyum] diiyodür.....	54
Şekil 4.4	: 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiltiyo)- μ -27H,29H- tribenzo[b,g,l] porfirazin.....	54
Şekil 4.5	: 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinato çinko (II).....	55
Şekil 4.6	: 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinato kobalt (II).....	56
Şekil 5.1	: 6 farklı izomer	57
Şekil 5.2	: MgPz (4).....	59
Şekil A.1	: (1) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	65
Şekil A.2	: (2) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	66
Şekil A.3	: (3) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	67
Şekil A.4	: (3) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.....	68
Şekil A.5	: (4) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	69
Şekil A.6	: (4) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.....	70
Şekil A.7	: (4) Bileşiğinin a) THF b) DMF c) DMSO d) Etanol'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	71
Şekil A.8	: (5) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	72
Şekil A.9	: (5) Bileşiğinin a) THF b) DMF c) Etanol d) Metanol'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	73
Şekil A.10	: (6) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	74
Şekil A.11	: (6) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	75
Şekil A.12	: (7) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	76
Şekil A.13	: (7) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	77
Şekil A.14	: (8) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	78

DİMETİLAMİNOETİLTİYO GRUPLARI İÇEREN ASİMETRİK PORFİRAZİNLER

ÖZET

Tetrapirel türevleri içinde porfirazinler, ftalosiyeninlerle aynı zamanlarda sentez ve karakterize edilmelerine rağmen bu bileşikler üzerindeki çalışmalar son derece sınırlı kalmıştır. Bu makrosiklik bileşikler; karedüzlem moleküler geometrileri, π -elektron sayıları, fiziksel özellikleri (çözünürlüklerinin az oluşu, yüksek termal kararlılıkları gibi) açısından incelendiklerinde ftalosiyenin benzeri sistemler olarak tanımlanabilirler.

Periferal konumlarda fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, magnetik ve elektronik özellikleri sergileyecek geniş potansiyele sahiptir. Aynı zamanda porfirazinlerin sahip oldukları karakteristik keskin renklerde, söz konusu bileşiklere bazı ilave üstün özellikler kazandırmaktadır. Merkezde bulunan geçiş metal iyonu, moleküler özellikleri yeni yönlerle sevk etme, değiştirme ve kontrol etme imkanlarına sahiptir.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu, sodyum siyanür ve karbon sülfürden iki adımda sentezlenmiştir.

Ftalosiyenin-porfirazin hibrit yapısının sentezi bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril ve ftalonitrilin reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. İki farklı doymamış 1,2-dinitril türevlerinin kondenzasyonu sonucunda 6 farklı izomer karışımı oluşmaktadır.

İstenilen herhangi bir izomere karşılık gelen stokiometrik oranda reaktanlardan başlanılmış olsa da, bir izomer karışımı elde edileceği kesindir. Ancak 3A:1B yapısında bir ürün elde edilmek istendiğinde izomer sayısı azaltılabilir ve sadece çok fazla miktarda 4A:0B izomeri yanında, önemli miktarda 3A:1B ürünü oluşması sağlanır. A ve B farklı 1,2-dinitril türevlerini göstermektedir.

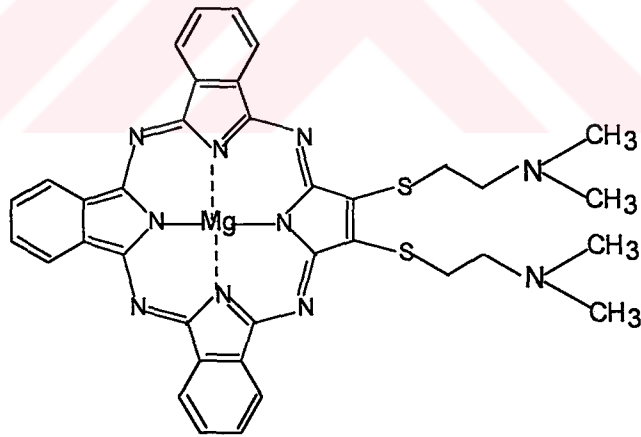
Farklı çözünürlük karakterine sahip doymamış 1,2-dinitril türevlerinin kullanılması, istatistiksel karışımdaki ürünlerin çözünürlüklerinin farklı olmasından dolayı, istenilen asimetrik porfirazinin ayrılmasını kolaylaştırır. Bu nedenle tercih edilen bir yöntemdir.

Ftalonitril ve bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril'in reaksiyonu ile MgPz elde edilmiştir. Oluşabilecek altı farklı izomer karışımı yerine, istenilen 3A:1B yapısındaki asimetrik porfirazini elde etmek için ftalonitril 25:1 gibi yüksek oranda kullanılmıştır. (25 mmol ftalonitril, 1 mmol bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril). Bu koşullar altında fazla miktarda MgPc'nin yanında önemli miktarda 3A:1B yapısındaki MgPz ele geçmiştir.

MgPz'deki asimetrik olarak süstitüe dimetilaminoetil grupları alkil halojenürlerle reaksiyona sokularak, bilinen organik solventlerde çözünebilen kuarterner amonyum gruplarının oluşturulmasına son derece uygundur. Bu amaçla MgPz metil iyodür ile reaksiyona sokularak iki tane kuarterner amonyum grubu taşıyan $[(\text{MgPzq})^{2+}.2\text{I}^-]$ elde edilmiştir. MgPz'nin metalsiz türevine dönüştürülmesi trifloroasetik asit ile başarılmıştır.

Diğer metal türevlerinin eldesinde metalsiz porfirazin başlangıç maddesidir. Çekirdekdeki protonlar metal iyonları ile yer değiştirebilir. Bu yöntemle örnek olarak CoPz ve ZnPz hazırlanmıştır.

MgPz'nin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar 9.4 ve 8.2 ppm'de ve $\text{S}-\text{CH}_2$, $\text{N}-\text{CH}_2$ ve $\text{N}-\text{CH}_3$ gruplarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla 4.1, 3.1 ve 2.2 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bu maddenin IR spektrumunda, dimetilaminoetil gruplarına ait ν_{CH} titreşimleri $2750-2940\text{ cm}^{-1}$ civarında görülürken başlangıç maddesine ait $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri porfirazin oluşumundan sonra kaybolmuştur. Kuarternerleştirme IR spektrumunda büyük bir farklılığa yol açmamıştır. Metalsiz porfirazinin IR spektrumunda NH titreşimleri 3240 cm^{-1} 'de ve dimetilaminoetil grubunun varlığını gösteren titreşimler $2750-2940\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Metalsiz porfirazin ve metalli porfirazinin elektronik spektrumları birbirinden oldukça farklıdır. Q bandı metalsiz porfirazinde iki pik verirken metalli porfirazinde aynı absorpsiyonda tek bir pik gözlenir. Bundan dolayı magnezyum porfirazin için 668 nm 'deki şiddetli tek pikin yerini, metalsiz porfirazinde $654-690\text{ nm}$ 'lerde olmak üzere iki zayıf pik alır. Metalsiz porfirazinin ^1H NMR spektrumunda $\text{N}-\text{H}$ grubuna ait kimyasal kayma -4.0 ppm 'de görülmektedir.



Şema 1 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatomagnezyum(II)

DIMETHYLAMINOETHYLTHIO-SUBSTITUTED UNSYMMETRICAL PORPHYRAZINES

SUMMARY

Among the tetrapyrroles, porphyrazines have been a relatively neglected group of compounds although the synthetic procedure covering them were reported about the same decade as phthalocyanines. Definitely, these macrocycles can be seen as phthalocyanine like systems in term of the square-planar molecular geometry, number of π -electrons and physical properties (low-solubility, high thermal stability, etc). Peripherally functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties; also serve intense colour of porphyrazines maintain some additional features superior to the values met in related materials. The transition metal ion in the inner core offer new ways to induce , modify and control molecular properties.

The starting point for all these compounds is disodium salt of dithiomaleonitrile which is obtained in two steps from carbon disulfide and sodium cyanide.

The synthesis of Pc-Pz hybrid structures started with the cocyclization of bis(2-dimethylaminoethylthio) maleonitrile with phthalonitrile. The condensation of two unsaturated 1, 2-dicyano derivatives will cause a reaction mixture which contains six different isomers.

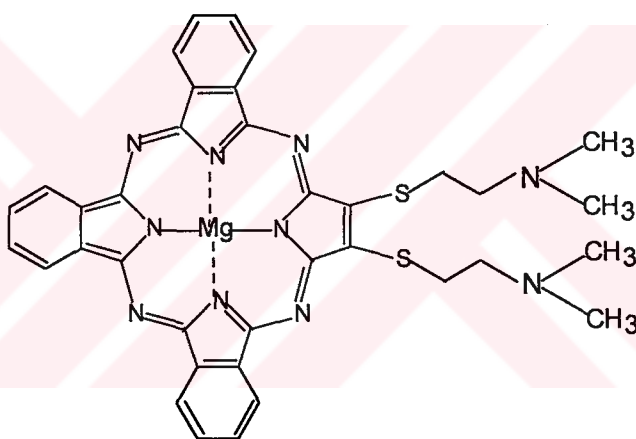
Even in the case of using stoichiometric amounts for a certain isomer the product is a mixture. Taking the ratio of A/B as 25/1 the mixture of isomer can be reduced to a level which contains too many 4A:0B isomers with sufficient amount of 3A:1B. Here A and B show different 1, 2-dinitrile systems. It is always preferable to use unsaturated 1, 2-dinitriles with different solubility characteristics as this may permit separation of the unsymmetrical Pz by virtue of the different solubilities of the compounds present in the resulting statistical mixture.

MgPz has been synthesized through the reaction of phthalonitrile with bis(2-dimethylaminoethylthio) maleonitrile. In order to prevent the formation of all six products described above, phthalonitrile is taken in excess (25 mmol phthalonitrile, 1 mmol bis(2-dimethylaminoethylthio) maleonitrile). Under these conditions the product is mainly composed of MgPc and desired 3:1 product.

Dimethylaminoethyl substituents of MgPz, which lead to solubility in common organic solvents, are extremely suitable for conversion into quaternary ammonium groups by alkylation with alkyl halides such as CH_3I . When MgPz was treated with methyl iodide the hygroscopic Pz with two quaternary ammonium groups $[(\text{MgPzq})^{2+} \cdot 2\text{I}^-]$ was obtained. Demetallization of MgPz to metal-free derivative H_2Pz was accomplished in trifluoroacetic acid.

H₂Pz is the starting point for the incorporation of different metal ions into the porphyrazine core. Inner core protons can be exchanged with metal ions. As examples of divalent metal Pz derivatives, CoPz and ZnPz were obtained from H₂Pz.

In the ¹H NMR spectrum of MgPz, chemical shifts for aromatic protons appear 9.4 and 8.2 ppm and for S-CH₂, N-CH₂ and N-CH₃ groups appear at 4.1, 3.1, and 2.2 ppm respectively. In the IR spectrum of the dimethylaminoethyl groups keep their places around 2750-2940 cm⁻¹, but as expected the C≡N stretching of the starting material are lacking after Pz formation. There are no major change in the IR spectrum after quarternization. The IR spectrum of H₂Pz showed N-H stretching vibrations of the inner core at 3240 cm⁻¹ and vibrations dimethylaminoethyl groups 2750-2940 cm⁻¹. Electronic spectra can be used in order simply to differentiate metal-free and metallo porphyrazines. While Q band absorptions are split in two peaks at around 600-700 nm in the former, the same absorptions appear as a single peak in the latter. Thus the single intense peak at 668 nm for MgPz corresponds with two relatively weak peaks at 654-690 nm in the H₂Pz. The ¹H NMR spectra of these compounds, also confirm the metal-free state. The chemical shift for the NH group appeared at -4.0 ppm.



Scheme 1 Magnesium complex of 22,23-di(2-dimethylaminoethylthio) tribenzo [b,g,l] porphyrazine

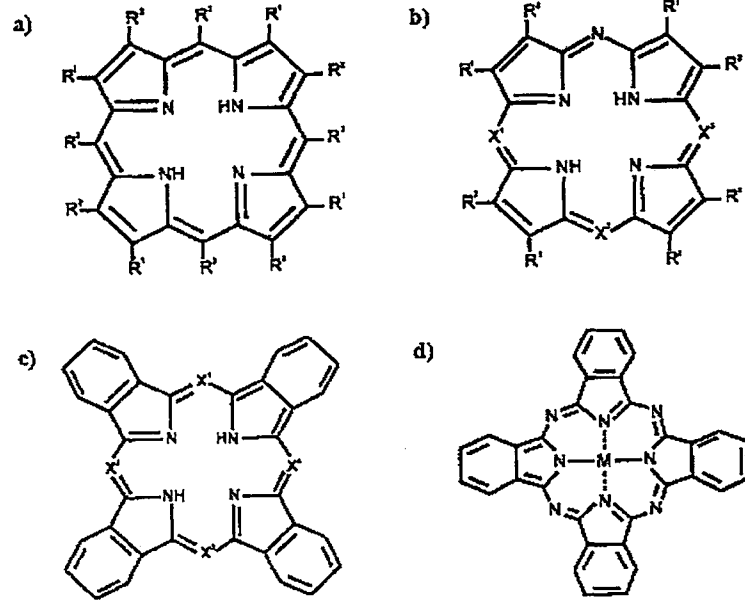
1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası en hızlı gelişen bilim dallarından biridir. İlk temelleri 1895’de Alfred Werner tarafından atılan bu bilim dalı hem anorganik kimyayı, hem de organik kimyayı ilgilendiren pek çok noktayı kapsamına almaktadır.

Koordinasyon bileşikleri, ilaç sanayiinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, tekstil sanayiinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidat ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bunlara bir örnektir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır [1].

Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Ligandlar, metale verebilecek serbest elektron çiftleri içerdiğinden Lewis bazı, metaller ise Lewis asididir. Bağ oluşumunda ligandların donör özelliklerinin büyük önemi vardır. Eğer ligand çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara çok dişli ligandlar denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül, şelat bileşiği olarak adlandırılır [2]. Metallo ftalosiyeninler şelat bileşiklerine verilecek örneklerden biridir.

Tetrapiol türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilim, hemde uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır (Şekil1.1) [3-6].



Şekil 1.1 a) Porphirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporphirin d) Fitalosiyenin

Bu gruptan porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir [7].

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyeninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır [8]. Diğer yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle porfirin ve ftalosiyeninler pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadır.

Porfirin ve ftalosiyeninlerin aksine tetrabenzoporphirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar sınırlıdır. Porfirazinler ftalosiyenlere kıyasla çok daha kolay çözünmektedirler ve çözünürlükleri periferik substituentlerde yapılacak değişikliklerle de artırılabilir.

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275°C'de reaksiyona sokup %92 verim ile Mg-porfirazin elde etmişlerdir.

1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18π -elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan 2p-elektronu)vardır.

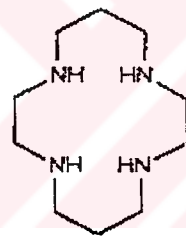
Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Asidik ortamda baz özelliği gösterme sebebi dört mezo atomuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği gösterme sebebi ise imino grubunun iyonlaşmasıdır. Serbest porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.



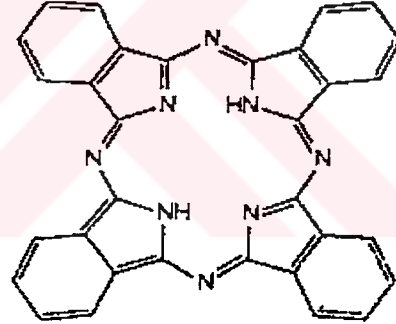
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Makrosiklik Bileşikler

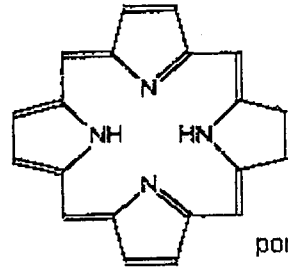
En az dokuz üyeli ve en az üç hetero atomu olan halkalı bileşiklere, makrosiklik bileşikler denir. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atomlar (O,N,S gibi) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Etilen oksit, 1,4-ditiyan ve siklo tetradekan halkalı yapılar olmalarına rağmen makrosiklik bileşikler değildir. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinip üzerinde çalışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlı idi. Porfirinler ve benzeri yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.1) [9].



siklam



ftalosiyanın



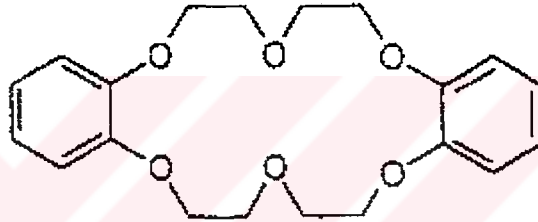
porfirin

Şekil 2.1 Bazı makrosiklik bileşikler

1910-1940 yılları arasında Rugli, Ruzicka, Ziegler, Lüttringhaus tarafından makrosiklik bileşiklerin yapısal ve termodinamik özellikleriyle ilgili çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır.

Geçiş metallerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri yaklaşık 100 yıldır üzerinde çalışılan bir konu olmasına karşılık, alkali metalleri ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı önemli bir konu olmuştur.

1967 yılında ilk defa Pedersen tarafından hetero atom olarak yalnızca oksijen içeren, birçok alkali ve toprak alkali iyonları ile kompleksler veren taç eterler sentezlenmiş (Şekil 2.2) ve 33 tane çeşitli büyüklükte makrosiklik polieter bileşiği ile bunların alkali metal kompleksleri yayınlanmıştır [10].

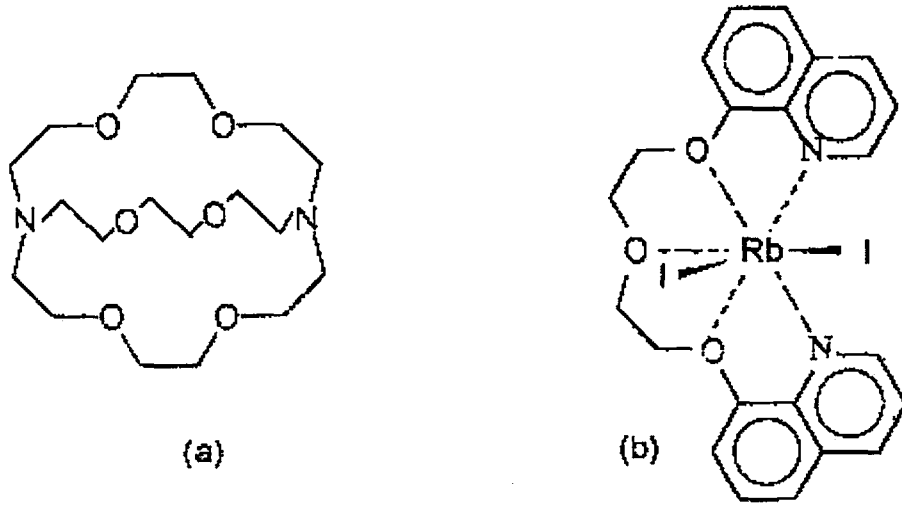


Şekil 2.2 İlk sentezlenen taç eter bileşiği (Dibenzo-18-taç-6)

Daha sonra J.M. Lenh tarafından farklı hetero atomlar taşıyan makro halkalı bileşikler sentezlenmiştir.

Değişik hetero atomlar taşıyan tek makrohalkalı bileşiklere koronandlar, yine değişik hetero atomlar içeren iki veya daha çok halkalı bileşiklere kriptandlar, zincir yapısındaki koronand ve kriptand analoglarına podantlar adı verilmektedir [11]. Taç eterler ise, hetero atom olarak sadece oksijen içeren koronandlardır (Şekil 2.3).

Makrosiklik polieter, poliamin, politiyooeter tipindeki bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliği göstermektedirler. Bu tip bileşiklerin iç kısımları elektronegatif atomlardan dolayı meydana gelen hidrofil bir oyuk ve dış kısımları da hidrofobik karakterde esnek bir çevreden oluşmaktadır [12].



Şekil 2.3 Kriptand(a), Podand Kompleksi (b)

Çok değişik anyon ve katyonlarla ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri vardır. Bağ yaparken pek çok defa konformasyonel değişimlere maruz kalırlar.

Hidrofobik dış çevreleri pek çok iyonik maddeyi organik solventlerde ve membran ortamlarında çözünmüş halde tutabilir [11]. Bunların içinde özellikle dikkat çeken, polietelerin bazı alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve selektivitedir.

Bu durum, bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerde aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmalarını sağlamıştır [13].

2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Makrosiklik bileşiklerin giderek artan önemi ve uygulama alanları bu sınıf bileşiklerin sentezleri üzerinde değişik yöntemlerin geliştirilmesine ve en verimli olanının araştırılmasına yol açmıştır. Genel olarak iki ucu X gibi aynı fonksiyonel grubu olan bileşikler ile diğer bir difonksiyonel (Y gibi) bileşiğin reaksiyona sokulmasıyla bir makrosiklik yapı oluşur (Şekil 2.4).

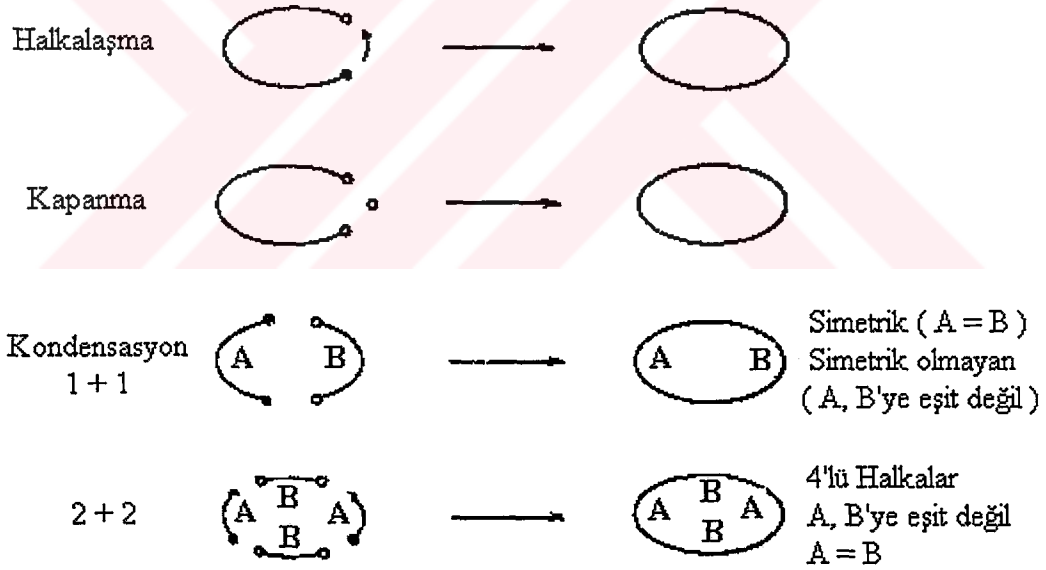


Şekil 2.4 Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu

Tabiatıyla çok genel olarak ifade edilen bu sentez yöntemi ile özel şartlar sağlanmadıkça karışık ürünler ve genellikle $X[Z Z]_n Y$ tipi polimerik ürünler veya oligomer karışımları elde edilebilir. Uygulanması gerekli bu özel şartlar seyreltik çalışma veya template etkidir [9].

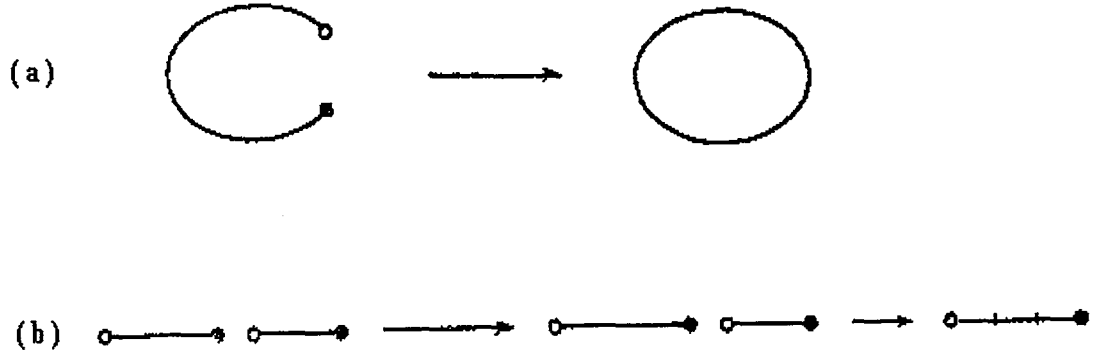
Makrosiklik bileşiklerin eldesinde birkaç yol göze çarpmaktadır (Şekil 2.5);

- Basit halka oluşumu,
- Bir diğer molekülle birleşerek halka kapanması,
- İki veya dört, aynı ya da farklı grupların kondenzasyonu [14].



Şekil 2.5 Makrosiklik bileşiklerin sentezi için, bazı halka kapatma metotları

Makrosiklik bileşiklerin sentezinde temel problem, intramoleküler (molekül içi) reaksiyonla istenilen halkalaşmadan (Şekil 2.6 (a)) ziyade zincirlerin uç uca eklenmesiyle polimer oluşumu (Şekil 2.6 (b)) yönünde ilerlemesidir.



Şekil 2.6 a) Halkalaşma (intramoleküler)
b) Bir zincirin polikondenzasyonu (intermoleküler)

Bu yüzden intramoleküler reaksiyonlarda, etkili olan faktörler şöyle sıralanabilir;

- Zincir uzunluğu,
- Zinciri oluşturan atom veya grupların sayısı,
- Halka oluşumu reaksiyonlarının tipi ve uç grupların tabiatları,
- Deney tekniği.

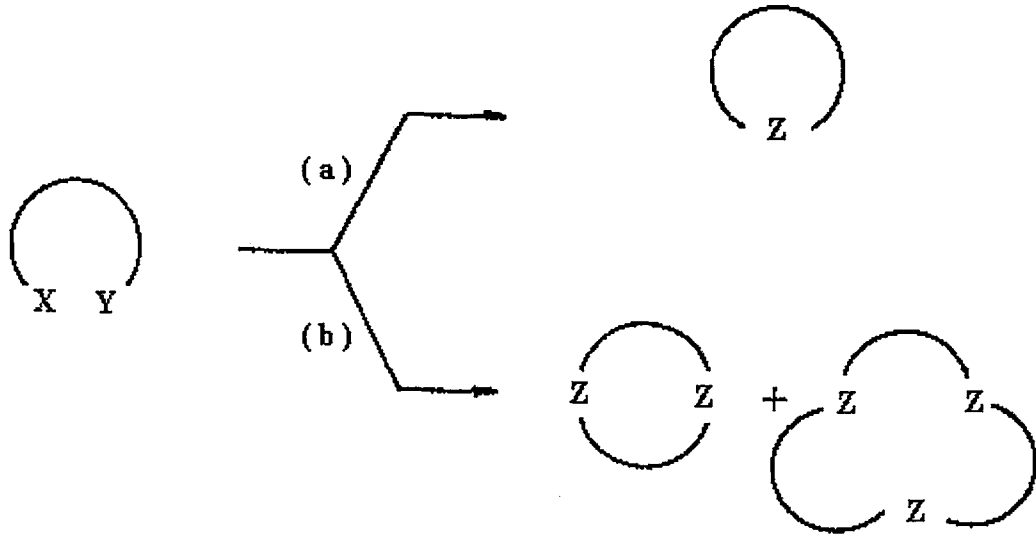
Ruggli, Ruzicka, Ziegler, Stetter, Lütttrnghaus ve Prelog'un (1910-1940 yılları arasında) ilk çalışmaları, makrosiklik bileşiklerin yapısal ve termodinamik özellikleri ile arasında ilişki kurulabilecek deneysel sonuçlara ışık tutmuştur [14]. Halka büyüklüğü, halkadaki atomların sayısına bağlı olarak tanımlanabilir (n = atom sayısı).

- $n = 3, 4$ küçük halkalar
- $n = 5, 6, 7$ normal büyüklükteki halkalar
- $n = 8-11$ orta büyüklükteki halkalar
- $n > 12$ büyük halkalar

2.1.1.1. Makrohalka Oluşumuna Halkalaşma Tipinin Etkisi

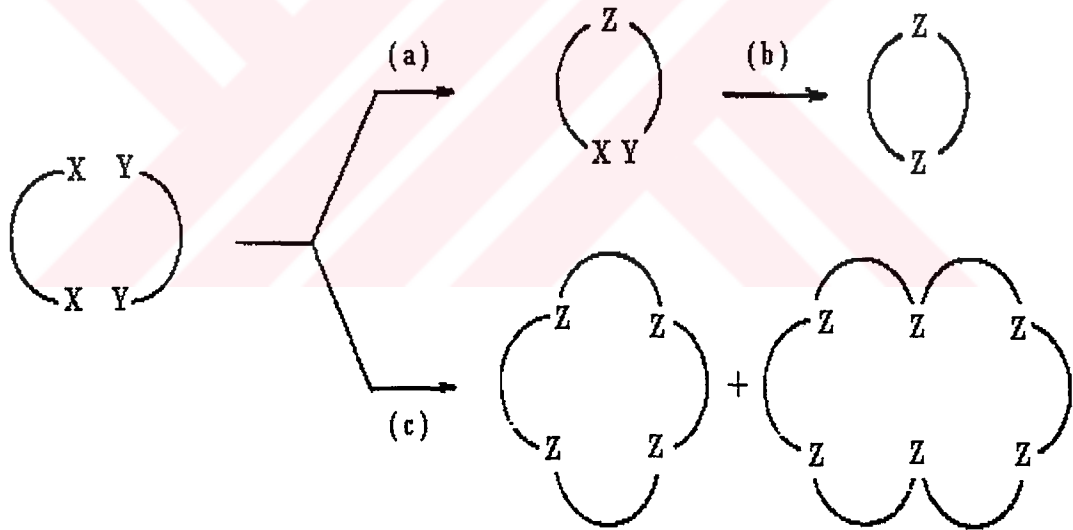
Bir reaksiyonun tipi, reaktanların tabiatı, sıcaklık gibi belirli reaksiyon özelliklerinden dolayı stereokimyasal yönden halka kapatma reaksiyonunun verimini etkiler. Çeşitli etkilerin kombinasyonu mümkündür.

Reaksiyona giren birimlerin sayısı, kondenzasyon adımlarının sayısını belirttiği için önemlidir. Mümkünse, makrohalka oluşumu birkaç birimin kombinasyonundan ziyade tek bir bifonksiyonel birimin halkalaşmasıyla sınırlandırılmalıdır. Tek bir komponentin halkalaşması intramoleküler reaksiyondur (Şekil 2.7). Aynı zamanda bu reaksiyonla daha büyük halkalı ürün oluşumu da gözlenir.



Şekil 2.7 Tek bileşenin halkalaşması

İki bileşenin halkalaşma reaksiyonları, intermoleküler kondenzasyon ve intramoleküler kondenzasyon olmak üzere iki aşamada meydana gelir (Şekil 2.8).

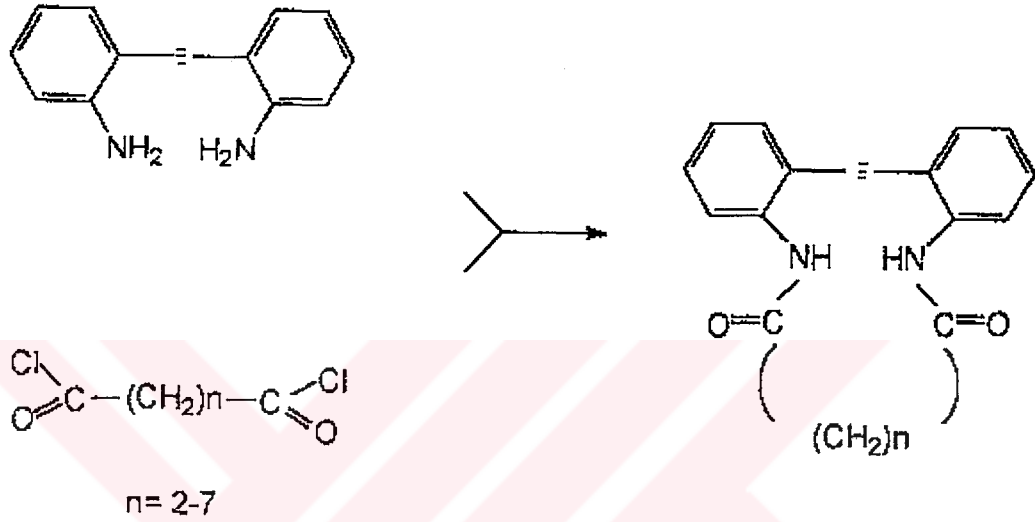


Şekil 2.8 İki bileşenin halkalaşması

2.1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapatma Metotları

2.1.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği

Yüksek bir halkalaşma verimi elde etmek için, halkalaşma polikondenzasyona karşı tercih edilmelidir. Seyreltik çalışma tekniği ilk olarak 1912 yılında P. Ruggli tarafından formüle edilmiş ve halka yapısındaki amidlerin oluşumunda uygulanmıştır (Şekil 2.9).



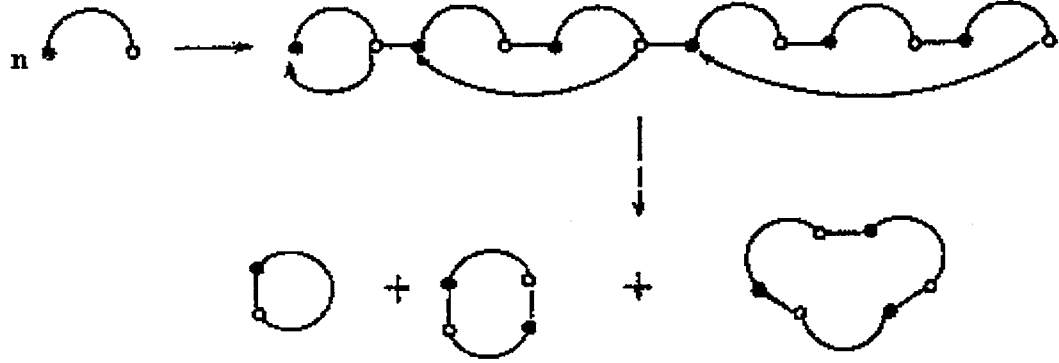
Şekil 2.9 Halka yapısındaki amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi

İntramoleküler halka kapatma reaksiyonları birinci dereceden reaksiyonlardır ve reaksiyon hızı konsantrasyonla orantılıdır. İntermoleküler kondenzasyon reaksiyonları ise, ikinci dereceden reaksiyonlardır ve bu nedenle reaksiyon hızı konsantrasyonun karesiyle orantılıdır. Bu da, seyreltik ortamlarda çalışmanın intramoleküler reaksiyonları tercih edeceğini göstermektedir.

Difonksiyonel iki grubun karşılıklı kondenzasyonu ile halka oluşumu sırasında birleşme 1:1 oranında olabileceği gibi polimer eldesi şeklinde farklı oranlarda da gerçekleşebilir. Bu tür reaksiyonları önlemek için seyreltik çalışma metodu tercih edilmektedir. Bu metotta $10^{-2} - 10^{-3}$ M mertebesinde konsantrasyonlarda çalışılmaktadır.

2.1.2.2. Polimerlerin Parçalanması (Depolimerizasyon)

Uzun süredir bilinen bu metotta, lineer polimerlerden halkalı ürünlerin oluşumları sağlanır (Şekil 2.10). Bu yolla monomerler, dimerler ve trimerler şeklinde halkalı yapılar oluşur.



Şekil 2.10 Lineer polimerlerden halkalı yapıların eldesi

Bu metod, genellikle bir diasit ile diolün kondenzasyonu ile elde edilen poliesterlerin depolimerizasyonu için uygulanmıştır. Böylece poliesterler süksinik asit ile polimetilendiollerin depolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Bu metod pratikte polimerin 270°C'de 1 mmHg vakumda, esterleştirme katalizörü varlığında ısıtılması şeklinde uygulanır.

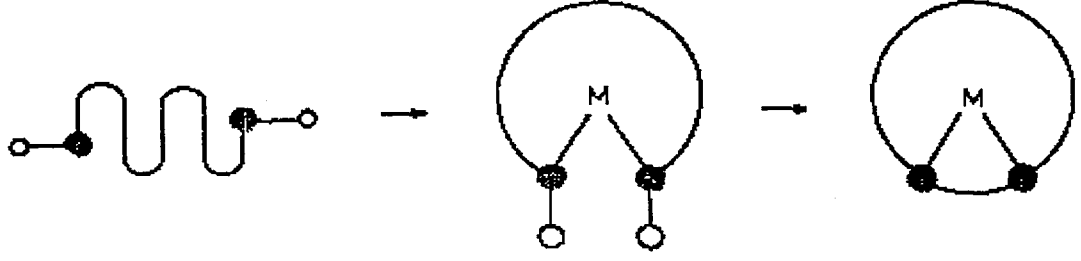
2.1.2.3. Template Etki

Birçok halka kapatma metodları sürekli ya da geçici bir template etkinin kullanılmasına ve spesifik reaksiyonlarına dayanır. Halkalaşma iç ya da dış template (endo- ya da ekso-template) etkiden birinin kullanılmasıyla oluşur.

Makrosiklik ligandların eldesinde esas problemlerden biri, reaktanların siklik yerine asiklik ürünler vermek üzere yönelmeleridir. Halka kapatma metal iyonu kontrolünde, uygun mevkilerde donör atomlarının bulunması ile gerçekleştirilebilir.

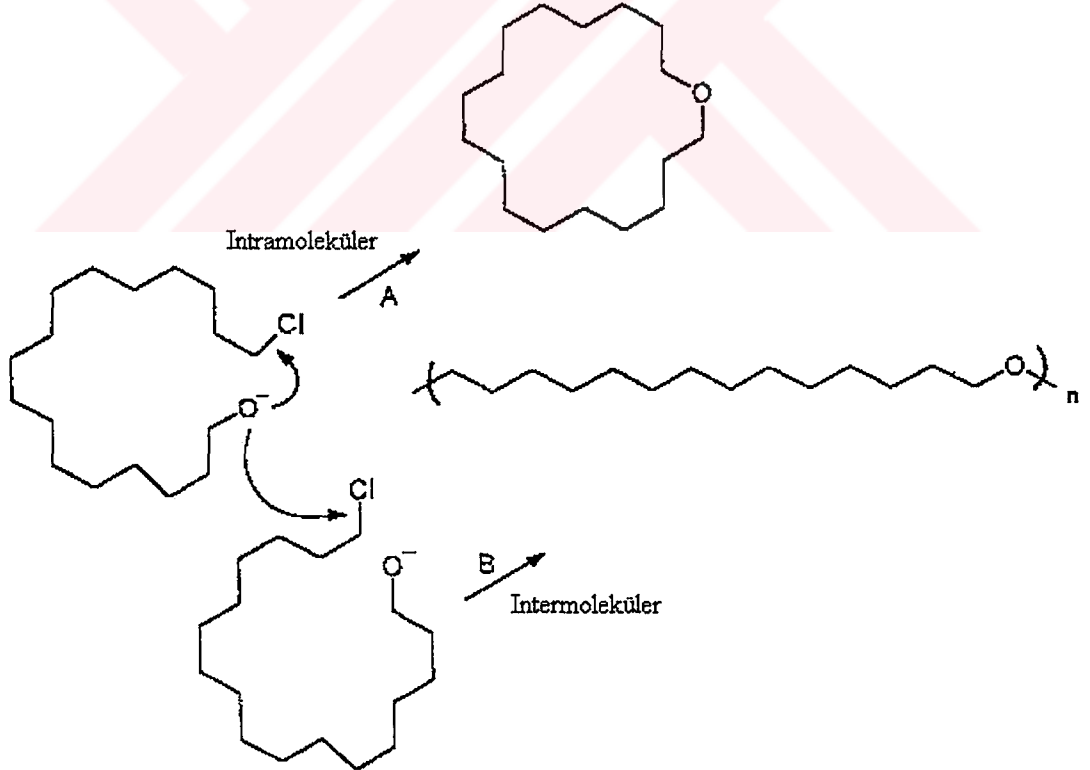
Polimer ve oligomer yapılarından kaçınmak için sentez sırasında metal iyonlarından yardım alınması template etki olarak adlandırılır. Buna göre, ortama ilave edilen metal iyonu istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılmasını gerçekleştirir (Şekil 2.11). Metal iyonunun halka çapına uygun olması reaksiyon verimini yükseltir. Ele geçen halkalı yapı bir metal kompleksi şeklindedir.

Bu kompleksin kararlılığı çok değişik olabilir ve bazen metali halka oyuğundan çıkarmak çok zor olabilir.



Şekil 2.11 Template etki ile halka oluşumu

Template etkinin prensibi oldukça açıktır. Bu etkiyle, bir ucu nükleofilik, diğer ucu elektrofilik zincir şeklindeki bir bileşiğin kendi uçları arasındaki reaksiyonundan halkalı bileşik elde edilir (Şekil 2.12, (A) intramoleküler). Mevcut bir ikinci olasılık ise, bir molekülün nükleofilik yada negatif ucunun diğer bir molekülün elektrofilik yada pozitif ucuyla birleşmesidir (Şekil 2.12, (B) intermoleküler). Bu son durumda asiklik (polimer yada oligomer) ürünler oluşur.



Şekil 2.12 Template etkinin karşılaştırılması

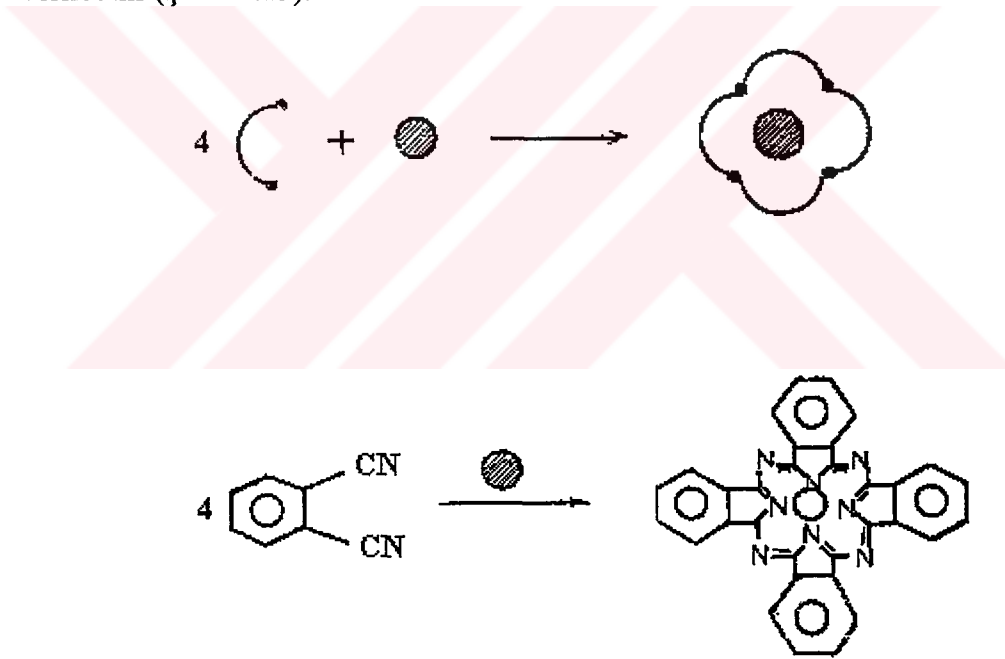
Bir molekülün kendi, diğer ucuyla bağlanması ve diğer bir molekülün ucuyla bağlanması arasındaki yarış birinci ve ikinci dereceden reaksiyonların bir yarışdır.

İkinci dereceden prosesler, her iki bileşiğin konsantrasyonuna bağlıdır. Nitekim, eğer bir molekülün, diğer bir molekülü bulması zorsa, birinci dereceden reaksiyonlar yada halkalaşma prosesleri tercih edilir.

Seyreltik ortamlarda çalışma halkalaşma proseslerini, yani birinci dereceden reaksiyonları tercih eder.

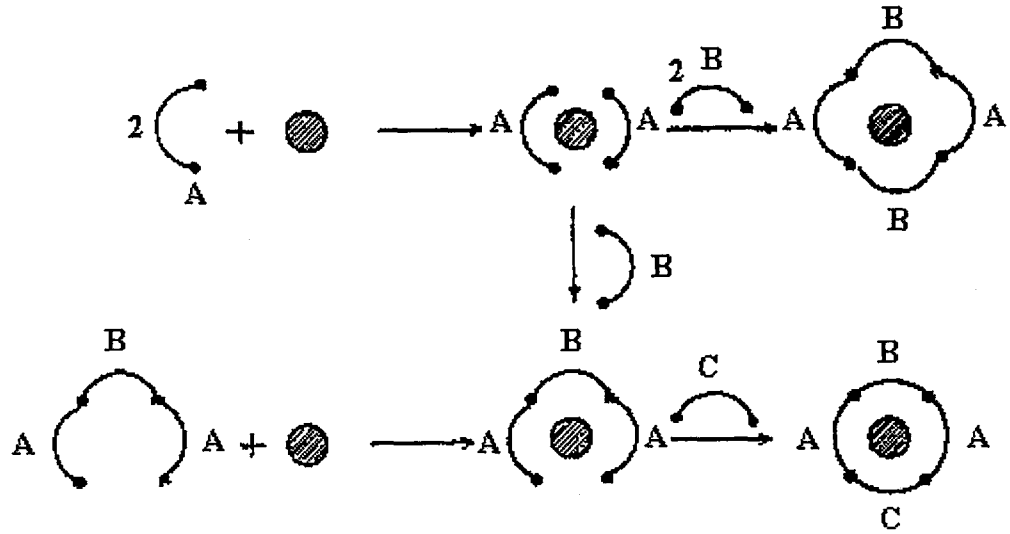
Metal katyonlarıyla oluşturulan iç template etki ile makrosiklik halka oluşumu genellikle iki şekilde yürür.

Birinci metotta, moleküller metal etrafında, kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda makrosiklik yapıyı meydana getirirler. Buna örnek olarak ftalosiyanın sentezi verilebilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Template etkiyle aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu

İkinci metotta ise, farklı yapıdaki birimler metal etrafında bir araya gelerek birkaç kademede makrosiklik bileşiği oluştururlar (Şekil 2.14). Bu metotta, ilk metoda göre uç grupların tabiatına bağlı olarak daha çok sayıda sentez şekli gözlenebilir.



Şekil 2.14 Template etkiyle farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu

Elde edilen makrosiklik ürünün tipi, başlangıç molekülünün şekli, uç gruplarının reaktivitesi, kararlılığı ve geometrisine, metal katyonu açısından katyonun büyüklüğüne, koordinasyon sayısı ve koordinasyon geometrisine bağlıdır.

Bu metodun avantajları, doğrudan doğruya metal kompleksinin elde edilmesi, yüksek oranda seyreltik çalışmaya gerek kalmaması, reaksiyon veriminin daha yüksek olması, oluşan makrosiklik halkanın istenilen izomeriye yönlendirilebilmesi olarak sayılabilir. Buna karşılık bütün metaller, template etki göstermediklerinden uygun metalin seçimi, bazen metalsiz yapıya geçmek, kompleks halindeki makrosiklik bileşiklerin çözünürlüklerinin az olması, her zaman beklenen ürünün elde edilememesi, oligomer ya da diğer ürünlerin oluşması gibi güçlüklerde bu metodun dezavantajları arasındadır.

2.2. Porfirinler

Tetrapirrol türevi olan porfirinler biyolojik açıdan önem taşımakla birlikte, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedirler [7]. Kare düzlemsel geometrisinde olan porfirinin N_4H_2 şeklindeki reaksiyon merkezinde, 4 azot atomu ve kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarının 2-imino-hidrojen atomu yer alır. Farklı sübstitüentlerin ve metal iyonlarının porfirinde yerleşmesi bu bileşiklere değişik özellikler eklemektedir. Porphirin sentezi birçok araştırmanın parçasıdır.

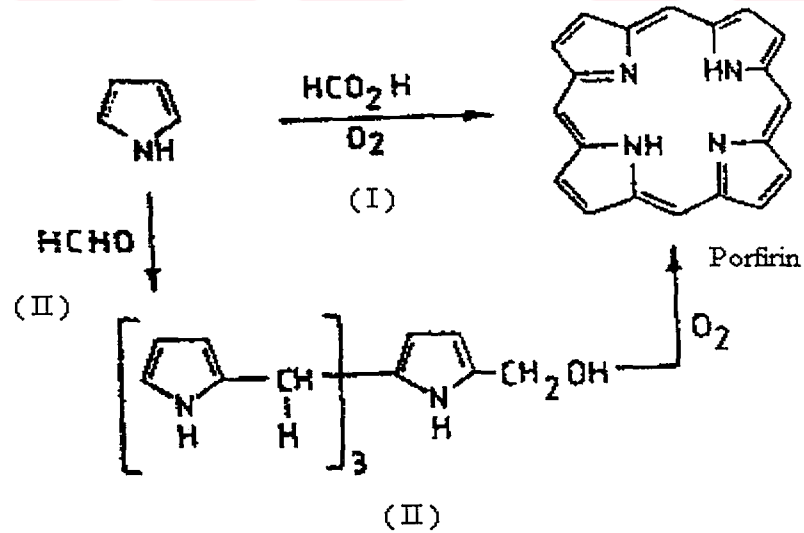
2.2.1. Porfirin Sentezleri

Tetrapirrol Kondenzasyonu: Pirollerden başlayan porfirin halkalarının sentez yöntemleri Treibs ve Haberle tarafından incelenmiştir. Formik asitle pirolün reaksiyonu, β, β^1 -dialkilpirolleri veya karboksialkilpirolleri ile memnun edici sonuçlar vermiştir. Sübstitüentsiz pirollardan sentezlenen porfirin, aldehit reaksiyonu ve bunu takip eden oksidasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Bu iki yol Şekil 2.15’de gösterilmiştir. Porfirin verimleri büyük ölçüde aldehit ve pirol sübstitüentlerin yapısına bağlıdır (Tablo 2.1).

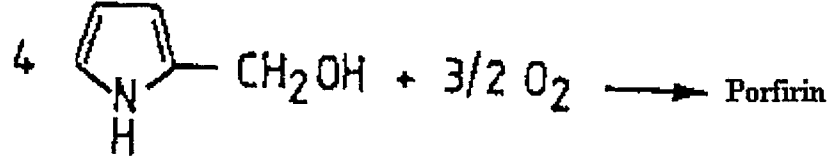
Tablo 2.1 Pirolleri ve aldehitlerden elde edilen porfirinlerin verimi

Pirol	Aldehit	Porfirin verimi (%)
Pirol	Formaldehit	<1
Pirol	n-Butilaldehit	5.5
Pirol	Benzaldehit	23.5
Pirol	p-klorobenzaldehit	19.5
Pirol	p-metoksibenzaldehit	22.5
Pirol	p-nitrobenzaldehit	7
3,4-dimetilpirol	Benzaldehit	3
3,4-dimetilpirol	Formaldehit	77.5
3,4-difenilpirol	Formaldehit	20



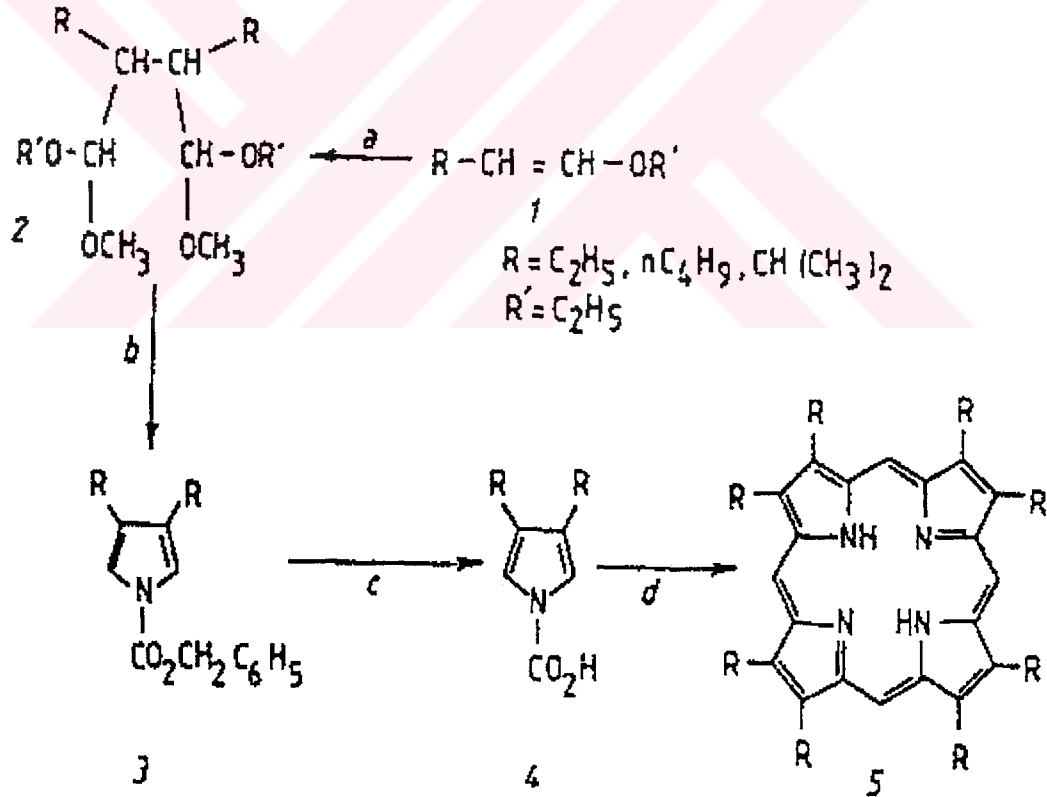
Şekil 2.15 Tetrapirrol kondenzasyonu kullanılarak iki yöntemle porfirin sentezi

Pirol alkollerden sentezlenen porfirin: 2-hidroksimetilpirolün kondenzasyon reaksiyonunun kinetiği üzerine çalışma çok çeşitli çözeltilerde, farklı sıcaklıklarda asitli ve asitsiz ortamlarda yapılmıştır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 2-Hidroksimetilpirolün kendisiyle kondenzasyonu ile porfirin sentezi

Alkil porfirinlerin sentezi: Oktaalkilporfirinler, alkenil alkil eterlerin anodik oksidasyonu, bunu takip eden halka kapanması, debenzilasyonu ve formaldehit ile kondenzasyonu ile hazırlanırlar (Şekil 2.17).



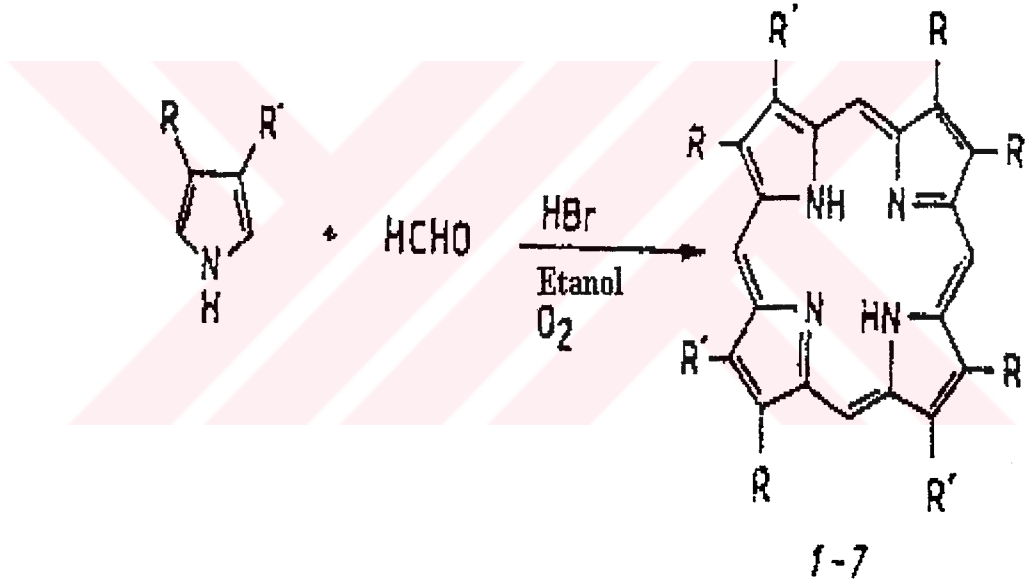
Şekil 2.17 Alkenil alkil eterlerden oktaalkilporfirin sentezi

- a) Metanol içindeki anodik oksidasyon / NaClO_4 / 2,6-lutidin
b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_2$ c) H_2 / Pd d) HCHO / O_2 / CH_3COOH / piridin

Mezo pozisyonlarında süstitüent içermeyen oktasüstitüe porfirinler, asit katalizli formaldehit ile çeşitli 3,4-disüstitüe pirollerin kondenzasyonuyla elde edilir (Şekil 2.18) (Tablo 2.2).

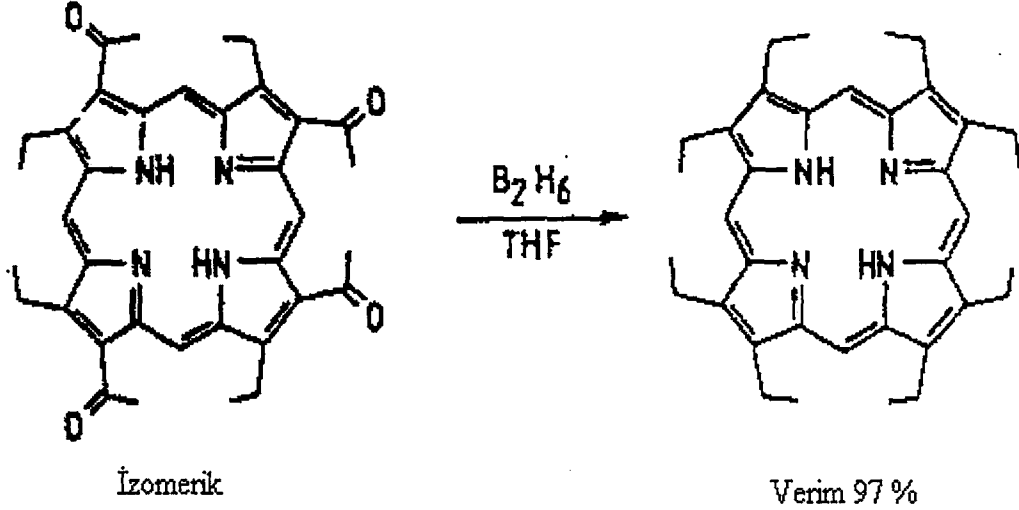
Tablo 2.2 Formaldehitin çeşitli 3,4-R,R'-pirollerle kondenzasyonuyla elde edilen oktasüstitüe porfirinlerin verimi

Pirol		Verim (%)
1) R = C ₂ H ₅	R' = CH ₃ CO	96
2) R = CH ₃	R' = CH ₃ CO	64
3) R = CH ₃	R' = CO ₂ C ₂ H ₅	92
4) R = CH ₃	R' = CO ₂ C ₈ H ₁₇	52
5) R = Ph	R' = CO ₂ C ₂ H ₅	86
6) R = CH ₃	R' = CH ₃	76
7) R = C ₂ H ₅	R' = C ₂ H ₅	65



Şekil 2.18 Formaldehitin 3,4-disüstitüe piroller ile kondenzasyonuyla oktasüstitüe porfirin sentezi

R≠R' olduğu zaman 4 tane izomer karışımı oluşabilmektedir. İzomer karışımının diboranla indirgenmesi sonucu oktaetil porfirin oldukça yüksek verimle elde edilir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 İzomerik karışımın indirgenmesiyle oluşan oktaetilporfirin

2.3. Ftalosiyeninler

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetrapiröl türevidir olan ftalosiyeninler, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir [3-7].

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyeninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır [8]. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyeninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

Bir tetrapiröl ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan piröl halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [15]. Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu reaksiyon merkezinin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde moleköl geometrisinin değeriendirilmesinde X-ışını kristallografisi en güvenilir yöntemdir. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninler bu yöntemle yapısı kesin olarak belirlenen bileşiklerdir. Yapı itibarıyla porfirin grubundan olan ftalosiyaninler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebirlirler. Porfirindeki metin grupları ile aza köprüleri yer değıştirmişlerdir.

Ftalosiyaninler genellikle ftalonitril, ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların sübstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilen, rengi maviden yeşile kadar değışebilen çok sağlam yapılı bileşiklerdir.

Sentetik olarak elde edilip en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak bir rastlantı sonucu bulunmuştur [16]. Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürde, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir [17].

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili bir başka çalışmada 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinde açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [18].

Ftalosiyanin molekölünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir [19]. Linstead tarafından ftalosiyanin yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalarla Robertson, H₂Pc molekölünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [20]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu D_{2h} distorsiyonu, pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomlarınca oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Metalsiz ftalosiyanimde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezi koordinasyon oyuğunun porfirinlere göre 0.026 nm daha küçülmesine yol açmıştır.

1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın polisülfonattır. 1935’li yıllardan sonra da birçok fabrika tarafından endüstriyel üretimine başlanmıştır [21,22].

Periferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla farklı özellikler kazandırılmış olan birçok metali ve metalsiz ftalosiyanın sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır. Boyar madde olması dışında ftalosiyanın önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Ftalosiyaninler kolayca kristallenebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilir.
- Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.
- Havada 400-500°C’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C’den önce dekompoze olmaz [23].
- Makrosiklik halkadaki 18π -elektronundan oluşan π -sistemi UV’de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.
- Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle sentezlenebilen metal ftalosiyaninlerde, metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

2.3.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler, aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli olan diğer bir şartta karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan $1.3\text{\AA}$ 'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda vakumda $400-500^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanın arasındaki bağı oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (-2) değeri ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler.

Bakır ftalosiyanın seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir ve bu özellik bakır ftalosiyaninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

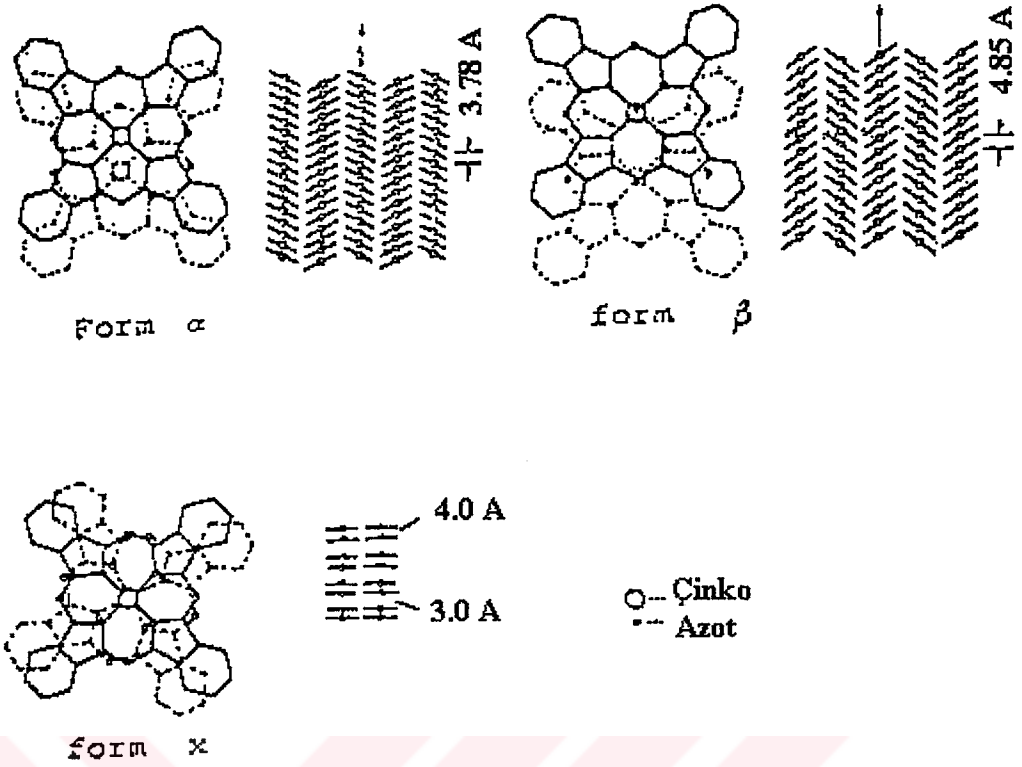
Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır.

Ftalosiyanın varlığında, benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik asite dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanın, sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır.

Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar.

2.3.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin ticari önem taşıyan α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı yanında, α -formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak X-formu vardır (Şekil 2.20) [24-26].



Şekil 2.20 Metalli Pc'lerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

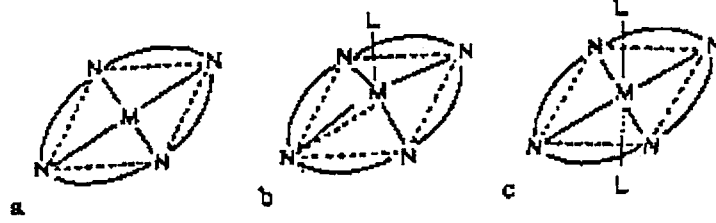
Kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösteren bu kristal yapılarda β -formu, α -formuna göre daha karardır.

En çok rastlanan yapı α -yapısıdır ve sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak edilebilir. Derişik sülfat içinde çözülmüş ftalosiyanın hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir.

Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir [20].

Ftalosiyanın kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vs. metallerle doldurulur.

Metallo ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin aksenel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.21).

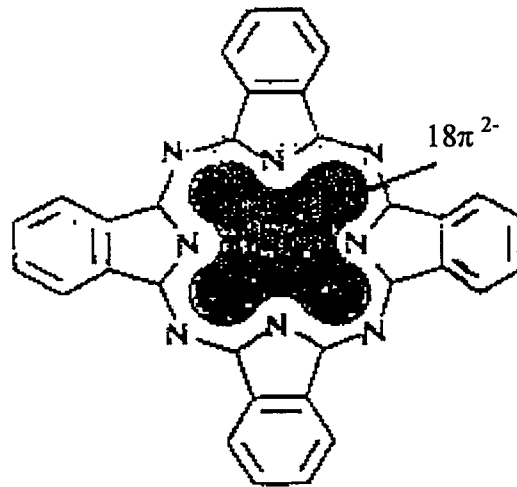


Şekil 2.21 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

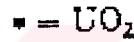
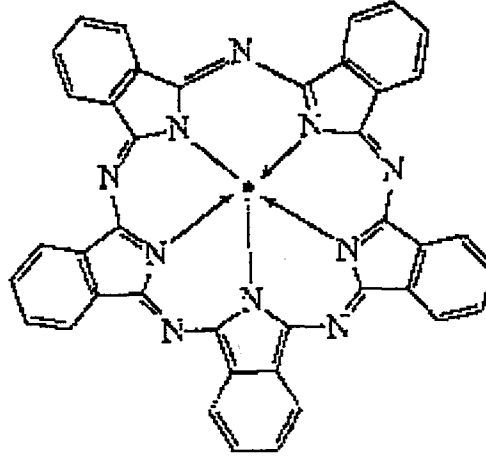
İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanin molekülünün kavitesine uygun gelirken; Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi iyonik yarıçapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzleminin dışına çıkar.

Süstitüent içermeyen ftalosiyanin moleküllerinin röntgen yapı analizleri, π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Süstitüent içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar (Şekil 2.22). Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel Kuralına göre aromatik bir yapıdır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.



Şekil 2.22 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalonitrilin uranil iyonu varlığında kondenzasyonu beş isoindol birimi içeren ve süperftalosiyenin (SpCUO_2) adı verilen bir makro halka oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Uranil ftalosiyenin (süperftalosiyenin)

Konjuge 18π -elektron sistemine sahip ftalosiyeninlerden farklı olarak, süper ftalosiyeninler 22π -elektron sistemine sahiptirler.

Çoğu ftalosiyeninlerde metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık $1.85\text{-}2.05 \text{ \AA}$ iken, süperftalosiyeninlerde uranil-azot bağı uzunluğu $2.5\text{-}2.6 \text{ \AA}$ civarındadır.

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500°C 'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyeninler vakum altında 900°C 'de dahi stabildirler.

Ftalosiyeninler, kristal modifikasyonlarının, metal iyonlarının, periferel ve eksenel sübtitüentlerinin değiştirilmeleri veya herhangi bir elektron akseptörle doplanmaları halinde, yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler.

İletkenlikler 10^{-15} ile 10^{-1} Scm^{-1} arasında değişmektedir. Ftalosiyeninlerin iletkenlikleri, intermoleküler yapıda değişiklik yapılarak ya da tetrasiyankino dimetan, tetrasiyenetilen, o-kloranil ve özellikle I_2 gibi elektron akseptörlerle doplanarak önemli ölçüde artırılmaktadır. Bu sayede ftalosiyeninlerin iletkenlikleri 10^3 Scm^{-1} 'e kadar yükselebilmektedir.

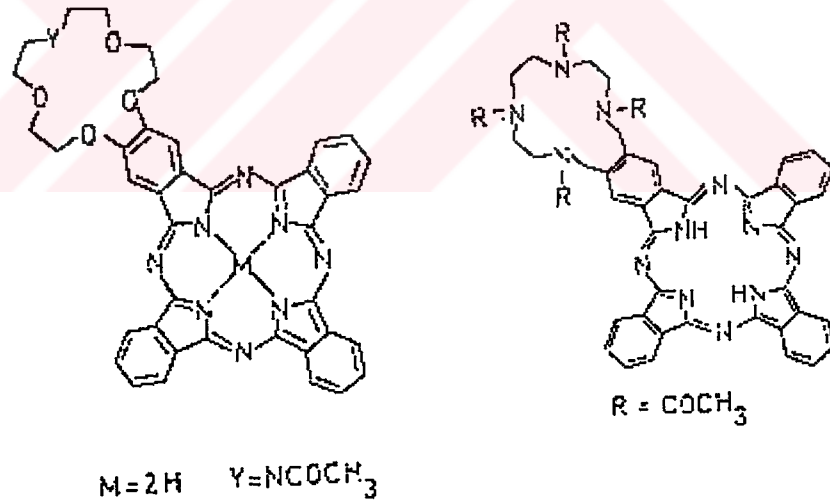
2.3.3. Asimetrik Ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyanimlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasına neden olmuştur.

Asimetrik ftalosiyanimler iki veya daha fazla, farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilir. Ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

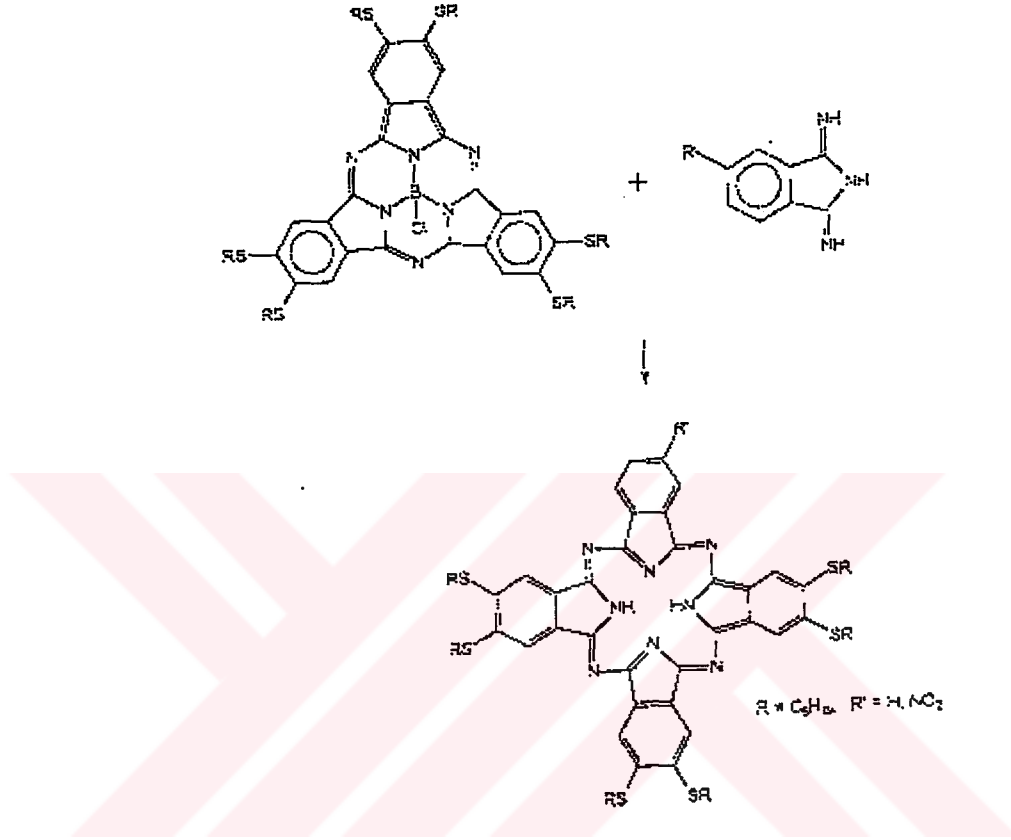
En çok tercih edilen metod, üç ftalonitril molekülünün BCl_3 ile oluşturduğu bor kompleksinin (subftalosiyanim), farklı süstitüe iminoisoindolinler ile kondenzasyonundan asimetrik ftalosiyanim eldesidir.

Taç eter ve aza eter grupları içeren asimetrik ftalosiyanimler, bu eter gruplarını içeren diiminoisoindolin bileşiği ile bor kompleksinin 1-klor naftalen ve dimetilsülfoksit (DMSO) karışımındaki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.24) [27].



Şekil 2.24 Taç eter ve aza-makrohalkaları içeren asimetrik ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyeninlerle ilgili diğer bir çalışmada, Heksakis(heksiltiya) süstitüe subftalosiyenin, iki farklı iminoisoindolin bileşiği ile reaksiyonu sonucu, organik solventlerde çok iyi çözünen asimetrik ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil 2.25) [28].



Şekil 2.25 Heksakis(alkiltiyo) süstitüe asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi

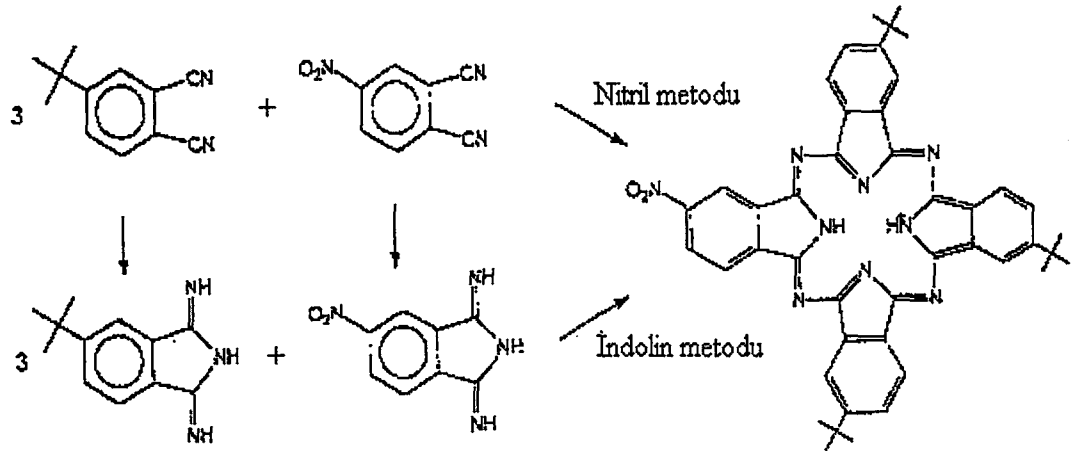
2.3.3.1. Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyeninler, periferik pozisyonlardaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır.

İlk yöntem, iki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoisoindolinin farklı oranlarda (1:3) muamele edilerek reaksiyonun gerçekleştirilmesidir [3].

Bu yöntemle sentezlenen asimetrik ftalosiyenlere bir örnek olarak, mononitro-tri-terts-butil ftalosiyenin sentezi verilebilir (Şekil 2.26) [29].

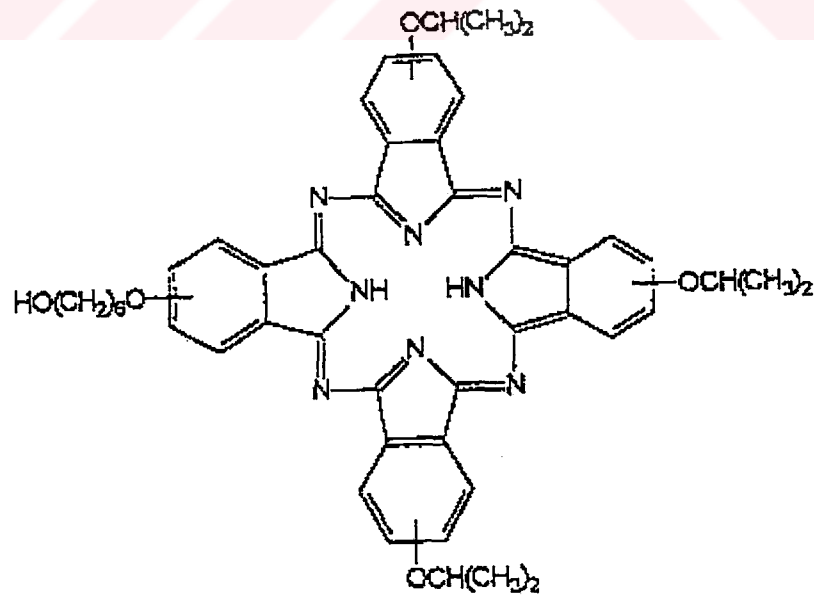
Ancak bu tür reaksiyonlarda, en az altı adet farklı ftalosiyanin oluşmakta ve bunların kromatografik yöntemlerle ayrılması oldukça zor olmaktadır.



Şekil 2.26 Asimetrik ftalosiyanin sentezi

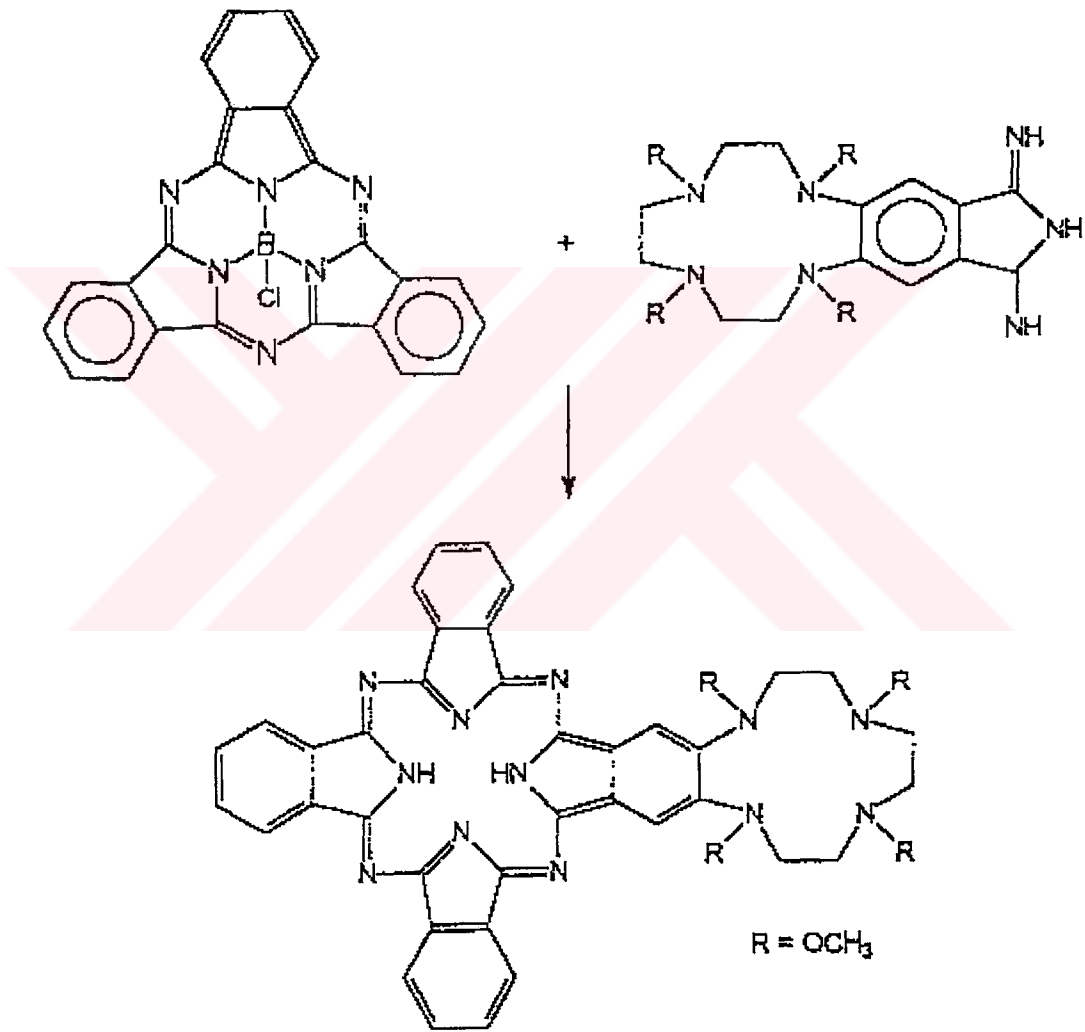
İkinci yöntemde asimetrik ftalosiyaninler, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu yoluyla oluşur.

Oluşan ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir (Şekil 2.27) [30].



Şekil 2.27 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin

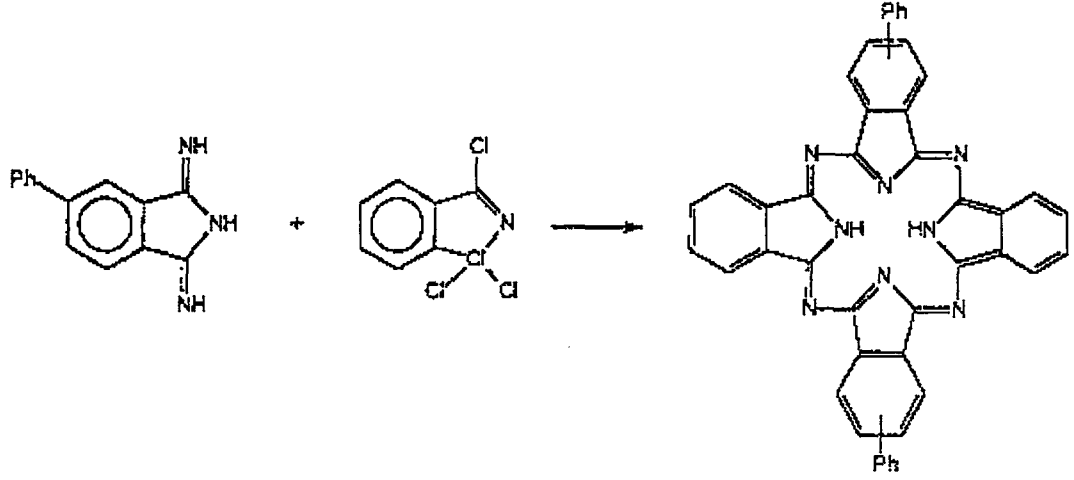
Üçüncü yöntemde, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanın [31] adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyanınin, farklı süstitüe grup içeren bir iminoisoindolinin fazlasıyla (yaklaşık yedi kat), dimetilsülfoksit: α -klornaftelen (2:1) karışımında, 80-90°C'de reaksiyona girmesi sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşur [27,28,32-34]. Bu yöntemle örnek olarak ise, subftalosiyanınlerin tetraaza halka veya monoaza taç eter grubu içeren iminoisoindolinin reaksiyonu verilebilir (Şekil 2.28) [27].



Şekil 2.28 Subftalosiyanın üzerinden asimetrik ftalosiyanın sentezi

Dördüncü asimetrik ftalosiyanın sentez yönteminde ise, herhangi bir iminoisoindolinin 1,3,3-trikloroisoindolinle reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilir.

5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında 1,3,3-triklorisoindolinle muamele edilmesiyle difenilftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.29) [35].



Şekil 2.29 Yarı simetrik ftalosiyenin sentezi

2.4. Porfirazinler

Porfirazinler ve türevleri tetrapirel çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılarıdır. Hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluşturdıklarından, tabiatta fotosentez, hücreleri oksijen ile besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirdiklerinden insan hayatında ilmi ve pratik ilgiye sebep olmaktadır [36].

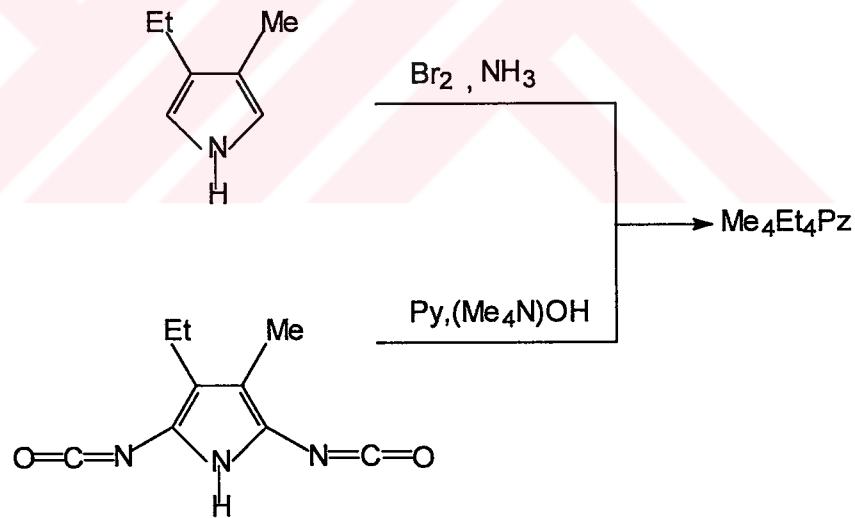
Porfirazinlerin bazı türevlerinin mesela ftalosiyanınların pratikte kullanım alanı geniştir. Ftalosiyanınlar kaliteli boya ve pigment olarak pratikte kullanılmaktadır. Son yıllarda bu maddeler lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak, elektrokromik ve elektrografik malzeme olarak, radyasyon malzemelerinde katalizör olarak, virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde yeni uygulama alanları bulmaktadır. Teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi bilim adamlarının önüne çıkan ekoloji problemlerini iyileştirmek için bu tür yeni maddelerin sentezini gerektirmektedir. Bu maddeler otomobil egzozlarından yanma sonucu atılan karbondioksit gazının, ya da fabrika bacalarından havaya bırakılan azot oksitlerin zararlı etkilerinin yok edilmesinde, petrolün ve doğal gazın kükürten temizlenmesinde önemli roller üstlenirler.

Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler lazımdır. Porfirazinlerin (Pz) ve ftalosiyanınların olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyici olmalarıdır. Porfirazinler, ftalosiyanınlar gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir. Ancak son yıllarda porfirazinler üzerinde çalışmalar artmıştır [36-40].

Günümüzde dünyanın çok yerinde kimyacılar porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez metotları bulmakta ve bunların pratikte kullanım alanlarını araştırmaktadırlar. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane mezo-azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Metallsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir.

2.4.1. Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri

Aşağıda pirol türevlerinin tetramerleşmesi sonucunda sentezlenen Pz açıklanmaktadır (Şekil 2.30) :



Şekil 2.30 Porfirazin sentezi

Bugüne kadar porfirazinler genellikle 1,2-dikarboksilikasit-dinitril (maleik asidi) (Z-1,2-disiyanoetilen) ya da bu bileşiğin amonyak ile oluşturduğu 2-amino-5-iminopirrolenin tetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir.

Porfirazin metal komplekslerini Pz'nin türevlerinden çıkarak hazırlamanın birkaç yöntemi bilinmektedir. Porfirazin sentezinde 1,2-disiyanoetilen başlangıç maddesini göz önüne alırsak:

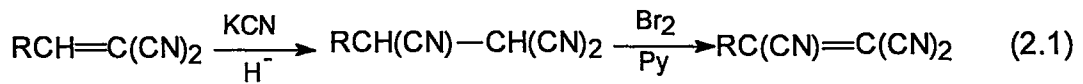
- a) Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitrilin metaller ya da tuzları ile reaksiyona girmesi. Bazen bu reaksiyonlarda ürenin katılması da gerekir.
- b) Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitril çözeltisinin metaller ile kaynatılması. (mesela Mg) Bazen bu reaksiyonlarda amonyum molibdat gibi maddeler katalizör olarak kullanılmaktadır.
- c) H₂Pz çözeltisinin metal tuzları ile kaynatılması.
- d) Pz metal komplekslerinin başka bir metal tuzu ile kaynatılması sonucunda istenilen metal kompleks halinde Pz elde edilir.

Porfirazini yüksek verimle elde etmek için başlangıç maddesi olan 1,2-disiyano etilenin temiz olması gerekmektedir. 1,2-disiyano etilenin sentezi için aşağıdaki reaksiyonlar düşünülebilir (2.1).

- a) Asit diamidlerin dehidratasyonu.
- b) Alifatik mononitrillerin oksidatif dimerleşmesi.
- c) Disiyanoetilenle üçlü bağın kısmen doyurulması.

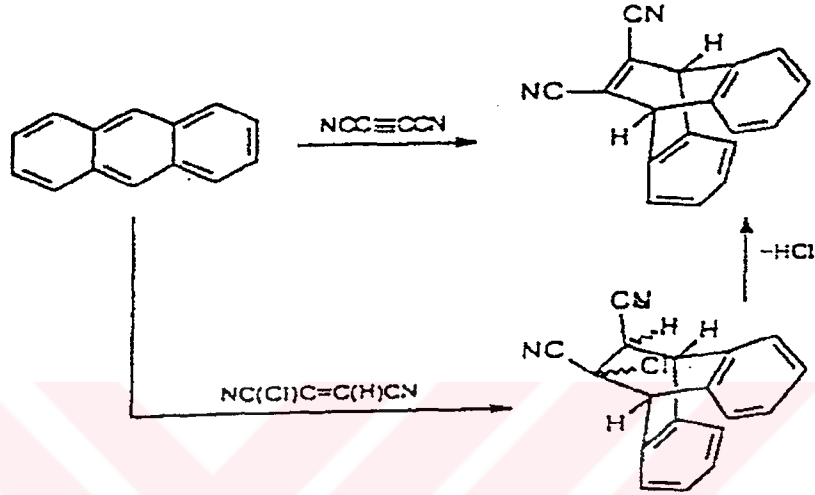
Yalnız zor elde edildiği, stabil olmadığı ve bu metodların hepsinde istenilmeyen E-izomerlerin oluşması yüzünden bu yöntemler Pz kimyasında kullanılmamaktadır. Pz sentezi amacı ile 1,2-disiyano etilen eldesinde yeni yöntemlerden bazıları:

- a) 1,2-dihaloetilenle halojen atomunu siyan grubu ile değiştirmek.
- b) 1,2-dinitril grubunu içeren moleküle süstitüyon reaksiyonu ile değişik grupların bağlanması [41].



R= o-CF₃C₆H₄, o-CF₃CHFCF₂OC₆H₄,
p-CHF₂CF₂CH₂N(Et)C₆H₄, C₆F₅

Trisiyanoetilenle Pz sentezi çok kolaydır. Zira molekülde cis-dinitril grubu vardır. Trisiyanoetilen sentezinin en kolay yöntemi trisiyanovinilleme reaksiyonunu kullanmaktır. Porfirazin sentezinde 2,3-disiyano [5,6,7,8] dibenzbarralen de kullanılmaktadır (Şekil 2.31). Bu madde 120°C'de disiyanoasetilen ile antrasenin kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir. Bundan başka DMF ortamında diamidin tisonil klorür ile dehidratasyonu sonucunda da oluşabilir.



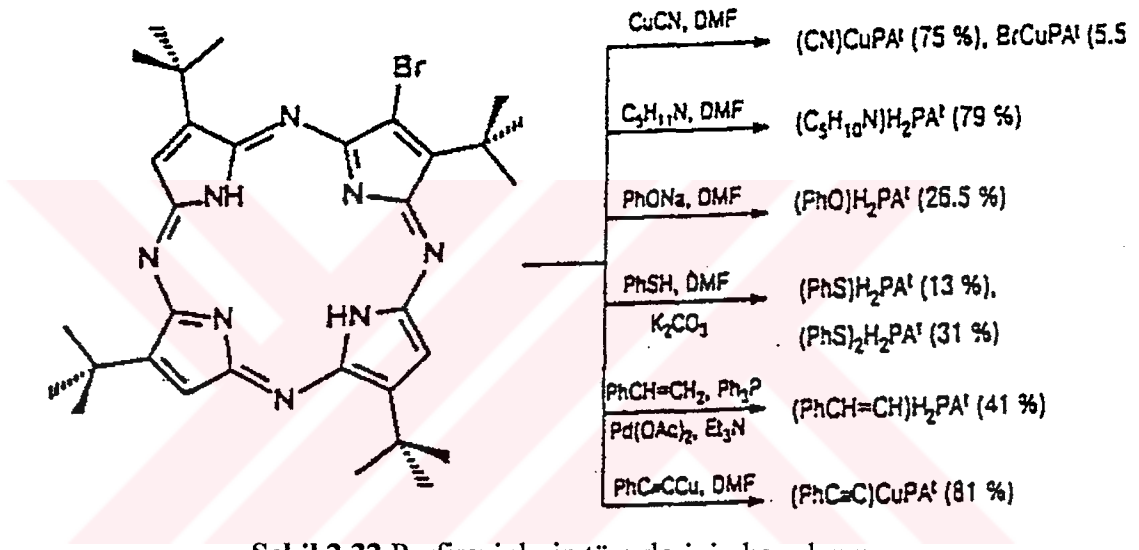
Şekil 2.31 Porfirazin sentezi için 2,3-disiyano[5,6,7,8] dibenzbarralen hazırlanması

Porfirazin türevleri maleonitrillerin tetramerizasyonu sonucunda hidrojen atomu ya da makrohalkadaki atomların reaksiyonu sonucunda elde edilir. Mesela H_2Pz 'ni bromlamak, brom ya da kompleksinin dioksan ile asetik asitteki reaksiyon sonucunda 2,7,12,17-tetrabrom- H_2Pz elde edilir. Aynı madde %40 verim ile 20-25°C'de bromun MPz ile asetik asit ortamındaki reaksiyonunda oluşabilmektedir. Metal kompleksler MPz ($\text{M}=\text{Mg}$, Zn , Cd , Cu , Ni , Co , Cr) H_2Pz 'nin metal tuzları ile reaksiyonundan elde edilir. H_2Pz 'nin klorlanması sonucunda (tisonilklorür ya da sülfonilklorür) %53 ve %43 verim ile tetraklor türevi elde edilmiştir.

Süstitüe porfirazinin kolay sentezlenmesinde en uygun başlangıç maddesi olarak tetra (ters-butil)-Pz (Pz^t) kullanılmaktadır. Sebebi, polar olmayan organik solventlerde (heksan, benzen, kloroform) hacimli ters-butil grubunun çözünürlüğü hızlandırmasıdır. 20-25°C'de H_2Pz^t ve N-brom süksinimidin (NBS) ekimolar miktarı kloroformda reaksiyona sokulduğunda %47 monobrom ve %27 dibrom türevi oluşur.

NBS miktarını çoğalttığımızda elde edilen maddenin sübstütüsyon derecesi artmaktadır. H_2Pz ve Cu^{II} , Co^{III} kompleksleri dumanlı nitrat asidi ile asetik asidi karışımında veya diazottetraoksit (N_2O_4) ile heksanda nitrolandırılmıştır.

Aşağıda halojenür atomlarının Pz molekülüne girmesi sonucunda elde edilmiş Pz türevlerinin reaksiyonları gösterilmektedir (Şekil 2.32). Bundan başka bakırsiyanürün monobrom ve dibrom-Pz ile DMF de reaksiyonu sonucunda bakır kompleksi halinde mono ve disiyano-Pz elde edilmiştir. İnce tabaka kromatografisi ile incelendiğinde iki izomere ayrılmıştır.(Siyano grubunun komşu veya karşılıklı olarak pirol halkasına yerleşmesine göre.)



Şekil 2.32 Porfirazinlerin türevlerinin hazırlanması

2.4.1.1. Magnezyum (II) Porfirazinler

Mg^{II} (Tetra-ter-butilporfirazin), ters-butilmaleonitril (1.5 g) ve magnezyum propoksit (0.134g Mg 'dan) 10 ml propanol içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım alkol ile hacimce 1:1 oranında seyreltilir. Mg -porfirazin çökelti halinde %79 verim ile 1.13 g olarak elde edilir.

Mg^{II} (tetrasiklohegzeno porfirazin), kuru izoamil alkol (100ml) eteral metil magnezyum iyodüre (1.92 g magnezyum, 5.0 ml metil iyodür ve 50 ml eterden hazırlanır) kaynamaya izin vermeden yavaşça ilave edilir. Daha sonra 10.0 g tetrahidroftalonitril ilave edilir edilmez çözelti sarı renk alır. Dokuz saatlik bir kaynatmadan sonra çözücü destillenir.

Kalıntı petrol eteri, derişik asetik asit (100 ml) ve 100 g buz ile 30 dakika muamele edilir. Ürün aseton ile ekstrakte edilir. Kalıntı safsızlıklar nedeniyle neredeyse siyahtır, saflaştıkça mavileşir. Ekstraksiyon bu aşamada durdurulur ve klorobenzen ile ikinci kez ekstraksiyon gerçekleştirilir. Ele geçen çözelti soğutulduktan sonra eşit miktarda petrol eteri ile seyreltilir. Çökelti süzülür. Benzen ve alkol ile yıkanır. %62 verimle 6.88 g Mg-porfirazin elde edilir.

Mg^{II} (okta-ters-amiltiyoporfirazin), 0.7 g di-ters-amiltiyomaleonitril ve 0,1 g magnezyumdan elde edilen magnezyum amiloksit'in 10 ml amil alkol içerisindeki karışımı 4 saat kaynatılır(eğer reaksiyon başlamaz ise iyot başlatmaya yardım eder). Karışım hacimce 1:1 oranında etanol ile seyreltilir. Kloroform ile alüminyum oksit üzerinde kromatografik çöktürülmesiyle 0.25 g ürün %35 verim ile elde edilir.

2.4.1.2. Metalsiz Porfirazinler

H₂(Tetra-ters-butilporfirazin), 0,03 g ters-butil Mg-porfirazin 3 ml derişik asetik asit içerisinde 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edilir. %80 verim ile 0.022 g H₂Pz elde edilir.

H₂(Tetrasiklohegzenoporfirazin), 2,33 g Mg^{II}-(tetrasiklohegzenoporfirazindihidrat), 50 ml derişik asetik asit ile 15 dakika kaynatılıp 100 ml su ilave edilir. Çökelti ayrılır ve saf su ve alkol ile yıkanır.

Ürün, safsızlıkları almak için 1 saat aseton ile ekstrakte edilir. Daha sonra klorobenzen ile ekstrakte edilir, soğutulur, çökelti süzülür. Benzen ve alkol ile yıkanır. %90 verim ile 1.90 g ürün elde edilir. H₂Pz, 110 mg Mg-porfirazin porsiyonlar halinde 3 ml derişik asetik aside ilave edilir. Karışım ara sıra karıştırılarak bir kenara bırakılır. 1.5 saat sonra buz ilave edilir. Çökelti süzülüp su ve sıcak metanol ile yıkanır ve benzen ile ekstrakte edilir. %74 verim ile 70.5 mg koyu mor H₂Pz iğne kristaller halinde elde edilir.

H₂(Tetrametilporfirazin), 202 mg metilsüksinimid'in 5 ml nitrobenzen ve 5 ml butanol içerisindeki karışımı 6.5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. 153 mg katı madde süzülür ve benzen ile ekstrakte edilir.

Ürün toz haline getirilmiş tartarik asit üzerinde kromatografi ile saflaştırılır. Eluat kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı benzenden defalarca kristallendirilir. H_2 (tetrametilporfirazin) elde edilir. Ürün verimi belirtilmemiştir.

H_2 [Tetra (siklo- 3,6- ditiyahegzeno) porfirazin], 1,2-Disiyano-3,6 - ditiyasiklohegzen metanol içerisinde sodyum varlığında NH_3 gazı ile reaksiyona sokularak süksinoimid analogu olan 1-amino-3-imino-4,7-ditiya-4,5,6,7-tetrahidro-izoindolin elde edilir. Bu bileşiğin diklorbenzen ve dimetilanilin karışımı içerisinde $180^\circ C$ 'de 10 dakika ısıtılması istenen ürünü verir.

2.4.1.3. Nikel (II) ve Kobalt (II) Porfirazinler

Bu bileşikler çeşitli yöntemlerle sentez edilebilirler. Bu yöntemler; maleonitril veya süksinimid'in direkt olarak kondenzasyonu, Mg-porfirazin'in metal değişim reaksiyonu ve metalsiz porfirazin türevlerine DMF içerisinde metal yerleştirilmesidir.

Ni^{II} (Tetrasiklohegzeno porfirazin), 167 mg H_2 (Tetrasiklohegzeno porfirazin) 50 ml diklorbenzen içerisinde 1.45 g susuz $NiCl_2$ ile 3.5 saat kaynatıldıktan sonra çözelti soğutuldu. Kalıntı süzüldü, alkol, seyreltik HCl ve tekrar alkol ile yıkandı. Klorbenzenden yeniden kristallendirildi. %85 verimle 156 mg ürün ele geçti. Co^{II} (Tetrasiklohegzeno porfirazin), Ni^{II} (Tetrasiklohegzeno porfirazin)'e benzer bir şekilde yürütülen bir reaksiyon ile Co^{II} (tetrasiklohegzeno porfirazin), %75 verimle 100 mg olarak 121 mg H_2 (Tetrasiklohegzeno porfirazin) ve 1.0 g kobalt asetat'ın 50 ml diklorbenzen içerisinde 40 dakika kaynatılması sonucu ele geçmiştir.

2.4.1.4. Vanadyum Porfirazinler

V^{VO} (Okta-p-ters-butilfenilporfirazin) , 0.2 g bis(p-ters-butilfenil)maleonitril, 0.7 g üre, 0.03 g VCl_3 ve 0.001 g amonyum molibdat karışımı yavaş yavaş $245^\circ C$ 'ye kadar ısıtılır ve eriyik katılaşana kadar bu sıcaklıkta tutulur. Alümina ile kromatografi uygulanarak %57 verimle ürün elde edilir.

V^{VO} (Tetra-ters-butilporfirazin) , 268 mg cis-1,2-disiyano-3,3' dimetil-1-büten, 96.8 mg VCl_3 490 mg üre ve 1 mg amonyum molibdat ağzı kapalı bir tüpte $140^\circ C$ 'de 1 saat daha sonra $200^\circ C$ 'de 2 saat ısıtılır. Hegzan ile kolon kromatografisi uygulanarak %14 verim ile 42 mg ürün elde edilir.

2.4.1.5. Mangan Porfirazinler

Mn^{III} ve Mn^{II}(Oktaetilporfirazin), H₂(oktaetilporfirazin) ve susuz MnCl₂, DMF içerisinde 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra NaCl ile doyurulmuş su/buz karışımı içerisine dökülür. Çökelti kromatografi ile saflaştırıldıktan sonra %10'luk HCl ve suyla yıkanır. Mn^{III}(oktaetilporfirazin) %43 verimle elde edilir. Ürün THF:toluen (1:1, hacimce) içerisinde çinko tuzu ile oda sıcaklığında 2 saat muamele edilir. Nötral alümina ile kromatografi uygulanır. Havaya karşı hassas Mn^{II}(oktaetilporfirazin) elde edilir.

Mn^{II}[Oktakis(dimetilamino)porfirazin] , içi azot gazı ile dolmuş eldivenli kutu içerisinde 0.455 mmol (0.160 g) Mn(dietilkarbomato)₂, 0.456 mmol (0.300 g) H₂[oktakis(dimetilamino)porfirazin]'nin metanoldeki mor renkli süspansiyonuna ilave edilerek 12 saat karıştırılır. Çözelti süzülür ve çözücü uzaklaştırılır. Kalan kalıntı toluen-hegzan karışımından kristallendirilir. %40 verimle 0.150 g koyu mavi kristal halde Mn^{II}[oktakis(dimetilamino)porfirazin] elde edilir.

2.4.1.6. Osmiyum ve Demir Porfirazinler

Os^{II}(oktafenilporfirazin)(Py)₂ , iyi karıştırılmış 0.48 g (1 mmol) K₂[OsCl₆], 1.2 g (5.2 mmol) difenilfumaronitril ve 10 mmol (1.45 g) N₂H₄ eriyene kadar dikkatlice ısıtılır. Şiddetli reaksiyon sona erdiğinde sıcaklık 275°C'ye çıkartılır ve karışım bu sıcaklıkta 40 dakika beklemeye alınır. Daha sonra soğutulur. Katılaşıp eriyik aseton ile ekstrakte edilip safsızlıklardan arındırıldıktan sonra 20 ml piridin ile 20 dakika kaynatılır. Çözelti bazik alümina kolondan geçirilir. Kolondan alınan çözeltinin solventi uçurulunca %30 verimle 0.38 g ürün elde edilir.

Fe^{II} Fe^{III} (Oktafenilporfirazin), 0.03 mol (4.6 g) difenil maleonitril 40 ml 1-bromonaftalen içerisinde çözülür ve geri soğutucu altında ısıtıldıktan sonra 2 ml Fe(CO)₅ (0.015 mol) yavaş yavaş ilave edilir. Karışım soğutulduktan sonra çöktürme amacıyla 1 ml hegzan ilave edilir.

Bromla karışık Fe^{III} (oktafenilporfirazin) piridin/eter karışımı kullanılarak alümina kolonda saflaştırılır. İki piridin halkası ile koordine olmuş Fe^{III} (oktafenilporfirazin) %54 verimle ele geçer. Eğer brom-koordine Fe^{III} (oktafenilporfirazin) önce bazla sonra HX ile (X=F-, Cl-, Br-, I-, HSO₄⁻, N₃⁻) muamele edilirse X-koordine Fe^{III} (oktafenilporfirazin) elde edilir. Porfirazinlerin demir kompleksleri DMF içerisinde H₂Pz boşluğuna demir yerleştirilerek de elde edilebilirler.

2.4.1.7. Sandviç Şeklindeki Porfirazin Dimerleri

Bis[oktakis (etiltiyo) porfirazin] zirkonyum (IV), 1 eşdeğer gram H₂(oktaetiltiyo) porfirazin hacimce 4:1 oranında toluen/dioksan karışımında çözülüp azot altında geri soğutucu ile kaynatılır. Sıcak karışıma 0.66 eşdeğer gram Zr(N Et₂)₄ hızlı bir şekilde ilave edilip kaynatma işlemine 10 dakika daha devam edilir. Solvent uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı CH₂Cl₂ ile Soxhlet cihazında saflaştırılır. Ürün %35 verimle elde edilir.

[(oktafenilporfirazin)Fe^{III}]₂N, iki piridin halkasıyla koordine Fe^{III} (oktafenilporfirazin) nin 1 g'ı 200 ml benzende çözülüp 50 ml %50'lik HClO₄ ile benzen tabakası kızıl-kahve rengi olana kadar çalkalanır. Benzen tabakası suyla yıkandıktan sonra %20'lik NH₃'ün sudaki çözeltisi ile muamele edilir. Benzen tabakası kurutulur.

Tekrar benzen içerisinde 1 saat çözeltinin rengi kızıl- kahveden yeşile dönünceye kadar geri soğutucu altında kaynatılır. Benzen ile silikajel kolon kromatografisi uygulandıktan sonra %34 verimle nitrido Fe^{III} (oktafenilporfirazin) dimeri elde edilir. Mn^{IV}(oktafenilporfirazin)=N-Fe^{III}(oktafenilporfirazin), Fe^{III}(oktafenilporfirazin) Cl benzen içerisinde Mn^V (oktafenilporfirazin)N ile 1.5:1 oranında reaksiyona sokulur. Hedeflenen hetero-μ-nitrido dimeri kloroform kullanılarak nötral alümina ile kromatografik olarak saflaştırılır. %23 verimle ürün elde edilir.

Bis[oktakis(butiltiyo)porfirazin]Lu^{III}, H₂(oktabutiltiyoporfirazin), Mg-kompleksinin demetalizasyonu ile hazırlanır. Lu(OAc)₂.XH₂O (2:1 oranında) ile n-hegzanol içerisinde 1 hafta geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulduktan sonra reaksiyona girmemiş oktabutiltiyoporfirazin santrifüj ile çöktürülerek ayrılır. Geriye kalan yeşil çözelti flash kromatografisi ile eluent olarak 4:1 oranında CH₂Cl₂ : aseton karışımı kullanılarak kolon üzerinden saflaştırılır.

2.4.1.8. Polimer Porfirazinler

Polimer porfirazinler (PPz) metal ya da onun türevlerinin (tuzları, asetilasetonat) katılımlında, çözeltide ya da çözeltisiz ortamda tetraasiyanoetilen (TSE) molekülleri arasındaki kondenzasyon sonucunda elde edilmektedir. 169°C'den 300°C'ye kadar vakumda bakır(II)asetilasetonatı ile reaksiyonu başlattığımızda CuPPz oluşmaktadır. Bu madde siyah renkte olup çözünürlüğü çok azdır. Sadece DMF, piridin ve derişik sülfat asidinde çözünür. 250°C'de tetraasiyanoetilenin polimerizasyonu sonucunda metalsiz bileşik elde edilmiştir. Bu bileşikler termal yönden çok kararlıdır ve uzun süre içinde 500°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır.

IR spektrumunun analizi sonucunda bu bileşikler parke strüktürlü olarak adlandırılmıştır. Yani bu yapının temel elementi olarak da porfirazin makrohalkaları kabul edilmektedir.

Porfirazin polimer kompleksleri, katalitik redoks reaksiyonlarda, düşük molekül anajilerden aktif ve seçimlidirler. PPz'nin bazı kompleksleri, mesela bakır ve demir, kümölün otoksidasyon reaksiyonunda yüksek katalizör aktivitesi göstermektedir.

PPz'den mikron kalınlıkta polimer filmler oluşturulabilir. Reaksiyon 150-400°C'de 5-20 saatte, açık havada, tetraasiyanoetilenin, üst yüzeyindeki aktif metalleri ısıtmak sonucunda oluşur. Bunlar stabil koruyucu olarak kullanılır. Bu malzemenin elektrofiziksel özelliğı, hazırlandığında kullanılan sıcaklık derecesine bağıdır. Metal kompleksinin makrosiklik ligandın orbitalleri tarafından kapatıldığından, bu türlü komplekslerde maksimum iletkenlik özelliğı olduğu tespit edilmiştir.

2.4.2. Spektral Özellikleri

Porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumu, pratik olarak kullanımları açısından en önemli faktördür. Pz molekölünün tetraazakondenzasyonunda π -elektronların sayısı değişmez, yani porfirin ve Pz'in moleköl sistemi izoelektroniktir. Porfirinin 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrumu Pz'ne geçişinde ikili spektruma dönüşür [36]. H₂Pz'nin elektron absorpsiyon spektrumu uzun dalga boyunda 617 ve 547 nm'de Q bandını verir.

Pz molekülüne ters-butyl grubunun ya da dibenzobarrel fragmentinin girmesi absorpsiyon spektrumunda büyük bir değişime yol açmaz, ama çözünürlüğü arttırıldığında değişim fazla olur.

H₂Pz'nin hegsandaki çözeltisinin Q bandı çok güzel izlenebilmektedir. Pz'in metal komplekslerinde bu bantlar iki banttan tek banda geçer yani molekül simetrisi yükselir. Q bandının yeri Pz'de merkez atomdaki metale bağlıdır. Co^{II}Pz^I'de 570 nm' de Pb^{II}Pz^I'de 620 nm'de değişmeye başlıyor.

MgPz 330 nm'de şiddetli B bandı ve zayıf N ve L bantları verir. B bandının durumu merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Pz molekülüne 4 ya da 8 metil grubunun girmesi Q bandını değiştirir. Pz molekülüne alkilamino (ters-butilamino, dietilamino, allilamino), alkoksi (ters-botoksi, amiloksi) yada alkiltiyo gruplar (metiltiyo,ters-amiltiyo) bağlandığı zaman Q bantlarında biraz kayma olur. Bu tür olaylar ortaklanmamış elektron çiftlerin makrohalkanın π -sistemine katılması sonucunda olur.

Tetra'dan oktasüstitüe Pz'ne geçerken Q bandı değişim göstermektedir. Örneğin, ters-amiltiyo süstitüe MgPz'de Q bandı 2 nm batokrom değişme göstermekte, okta(ters-butilamino)süstitüe MgPz'de hipsokrom değişme olmakta, yani 87 nm kayma ortaya çıkmaktadır. Bunların sebebi sterik engellemedir yani bu grupların Pz makrohalkası ile birleşmesini zorlaştırır.

Pz makrohalkasında elektronakseptör süstitüentlerin fazla miktarda olması porfirazinde batokrom kaymaya yol açar ve Q bandı 30 nm, B bandı 20 nm kadar değişir. Pz molekülünde aynı anda dört elektrondonör ve dört elektronakseptör süstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda değişme izlenebilir.

Halkaya siyano gruplar, ters-butilamino yada n-dialkilaminofenil grupların girmesi Q bandının 300 nm kadar genişlemesine sebep olur. Yani kromofor grubun kayması görülmektedir. Bunlar merosiyanin boyalarda izlenebilir

Porfirin molekülü mezo-azo süstitüe bağladığında pirole ait C-H fragmentinin IR spektrumunda değişmeler olmaktadır. IR spektrumunda porfirinde 772 cm⁻¹, H₂Pz'de 803 cm⁻¹'de görülmektedir.

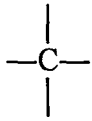
Porfirinlere ait deformasyon bandı (δ CH) H_2Pz 'de $900-1200\text{ cm}^{-1}$ alanında, C-N titreşimi $1350-1550\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alır. N-H bağının simetrik gerilme titreşimi 3305 cm^{-1} 'de olup, iyonizasyonda kuvvetli olduğunu ve H_2Pz 'nin porfirinlerden daha asidik olduğunu göstermektedir.

Porfirazinler 1H , ^{13}C , ^{15}N NMR metodu ile araştırıldığında molekül içi migrasyonları açıklayabiliriz. Yani moleküldeki protonun merkez imino gruptaki azot atomları arasındaki hızlı migrasyonunu görebiliriz. Düşük sıcaklıkta sert yapıdaki porfirinin iki imino protonu karşılıklı birer pirol halkasında yerleşmektedir.

2.4.3. Pozisyon İzomerleri

Porfirazin sentezi için gerçekleştirilen tetramerizasyon makrohalkada sübstitüentlerin birbirine göre konumlarına bağlı olarak pozisyon izomeri veya randomer adı verilen istatistiki bir karışım oluşturur. Pz yapısal kimyası için bunların aydınlatılması son derece önemlidir (Tablo 2.3).

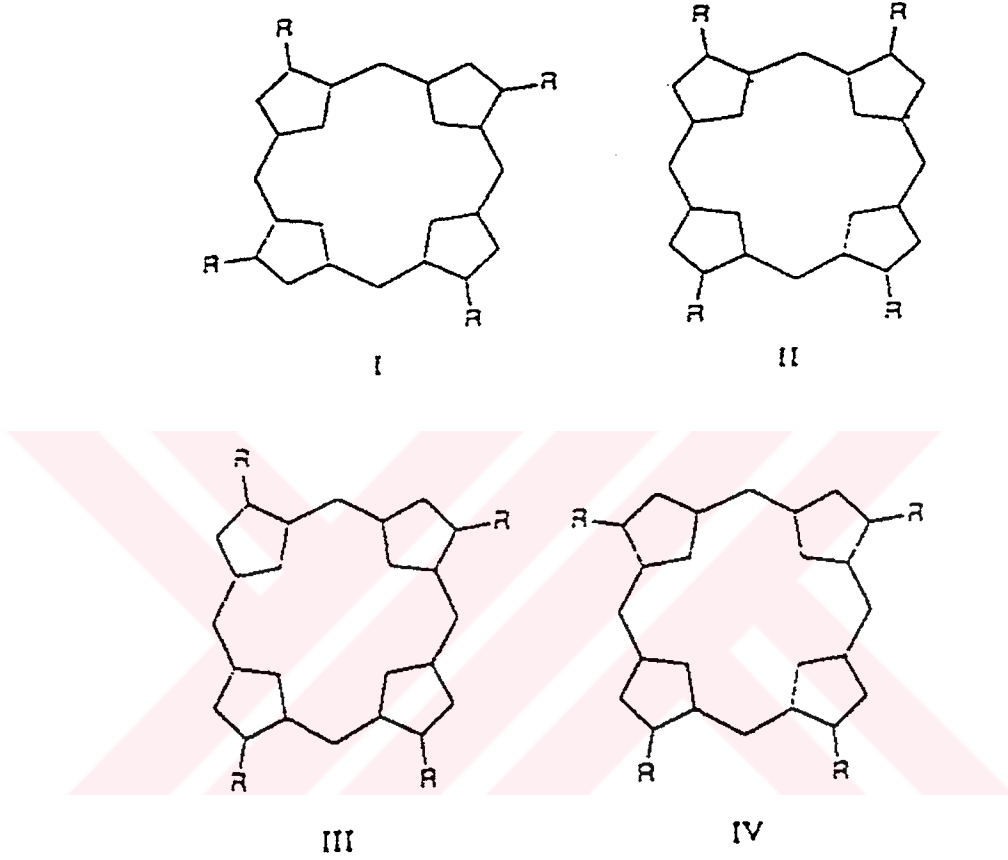
Tablo 2.3 H_2Pz 'de ^{13}C NMR kimyasal kaymanın değerleri (δ ,ppm)

Karbon atom	Çözücü	
	$CDCl_3$	CF_3COOH
β	158.8	159.4
β	128.7	126.1
α	154.6	151.7
α	152.9	150.3
	35.0	36.3
Me	32.2	31.4

Porfirazinin her bir izomerinin ayrımı ve tanıma işlemleri ilk olarak H_2Pz örneğinde HPLC metodu ile araştırılmıştır.

Teorik olarak mümkün olan 4 izomer porfirin nomenklaturdaki gibi kabul edilmiştir. Bunların 1H NMR spektrumları analiz edildiğinde randomer izomerlere bağlı olduğu ve 1, 3 ve 4 ün, 12:5:3 oranında bulunduğu tespit edilmiştir.

Randomerlerin oluşması sterik faktörlere göre yapılmaktadır (Şekil 2.33). Randomer 2 alan zorlaşması sonucunda oluşmamaktadır. Ters-butil grubun katılımında $500-650\text{ cm}^{-1}$ kayma olur ve bunlar randomerin identifikasyonu olarak tanınır. Tüm H_2Pz randomerlerin tüm pirol fragmentinin deformasyon titreşimi 717 cm^{-1} 'dedir ve hepsinin şiddeti ayırdır.



Şekil 2.33 Randomer karışımı

H_2Pz ve bazı metal komplekslerinin fragmentasyonu kütle spektrumu ile araştırılmıştır. Porfirinlerde ya da H_2Pz 'de en şiddetli pik olarak moleküler iyon $[\text{M}]^+$ gözlenir, metal komplekslerinde izotop pikler rol oynar. Porfirinden porfirazinin farkı sadece Pz spektrumunda şiddetli pik $[\text{M}-1]^+$, $[\text{M}-2]^+$ ve $[\text{M}-3]^+$ olur, bazen bunların şiddeti $[\text{M}]^+$ pikini de geçer. Co^{II} ve Pd^{II} komplekslerinde pik şiddeti $[\text{M}-1]^+$ da $[\text{M}]^+$ 'dan yüksektir. Cu komplekslerinde şiddetli pik $[\text{M}-3]^+$ 'dır. Komplekslerin kütle spektrumunda $[\text{M}]^{++}$ gibi az şiddetli pikler de vardır. Kütle spektrumunda molekülün kademe kademe dealkillenme piki de görülmektedir. Ama tam dealkillenmiş pik yoktur.

H₂Pz bireysel randomerlerin bazıları kütle spektroskopide araştırıldı ve onların yapılarının ve özelliklerinin değişik olduğu öğrenildi. Kütle spektroskopide bundan başka Pz fonksiyonel sübstitüentlerin fragmentasyonu öğrenildi. Nitro sübstitüentli Pz'in spektrumunda moleküler iyonların pikleri şiddetlidir.

Monokromatik Al-K_α ışınıyla 1486,6 eV enerjiden yararlanarak, H₂Pz ve metal komplekslerinin röntgen elektron spektrumu araştırıldı (Tablo 2.4). H₂Pz röntgen elektron spektrumunda H₂Pc'de olduğu gibi N_{1s} hattında genişleme olmakta, grafik olarak bunları ikiye bölebilmekteyiz.

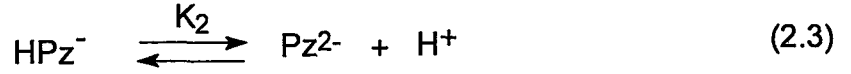
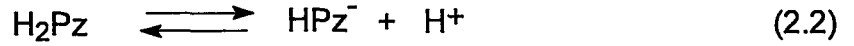
Burada azot atomunun iki tipi vardır. Bunların kullandıkları enerji farklıdır, yani 398.8 ve 400.4 eV. Bunların birincisi molekülün azot fragmentidir, ikincisi pirol tipindeki azot atomudur. Bunlarda kullanılan enerji miktarı H₂Pc'ye benzerdir ve kuvvetli enerjide metalsiz tetrafenil porfirin ile kıyasladığımızda belli bir alanda biraz farklılık olmaktadır.

Tablo 2.4 MPA^t'nin röntgen elektron spektral verileri

M	E _{N 1s}	δ _N	E _M	Δ _M	ΣE _M / ΣE _N
	/ 3B				
H ₂	400.4	2.7	-	-	-
	398.8	-	-	-	-
Cu ^{II}	399.5	1.7	-	-	-
Co ^{II}	398.9	1.8	796.2, 780.2	3.3	0.11
Ni ^{II}	399.2	1.5	873.0, 855.5	1.5	0.12
Pd ^{II}	399.3	1.7	344.1, 348.9	1.5	0.125
Zn ^{II}	398.7	1.7	1021.3	2.3	0.2
Pb ^{II}	398.8	1.6	143.5	1.6	0.11

2.4.4. Asit-Baz Özelliği

Pz makrohalkası serbest halde iken, proton teorik olarak pirol halkasındaki azot atomuna veya mezo-konumundaki azot atomuna atak eder. Tetrametilamonyum hidroksidin DMSO'daki çözeltisinde yapılmış olan spektrofotometrik titrasyon metodu ile H₂Pz^t'nin asidik iyonizasyonu araştırılmış ve bu iyonizasyonun iki kademedede olduğu görülmüştür (2.2 ve 2.3).



H₂Pz'nin DMSO'daki çözeltisine baz ilave edildiğinde maddenin elektron absorpsiyon spektrumunda değişiklik olur ve 528 nm'de pik verir. Bu halde iki çift izobestik nokta belirlenir; 561,605 ve 566,606 olurlar.

H₂Pz iyon sabiti simetrisinin değişik olduğunu elektron absorpsiyon spektrumunda hemen öğrenebiliriz. En düşük simetrikteki HPz⁻ (C_{2v}) spektrumunda 3 pik vermekte, daha yüksek simetrideki Pz²⁻ (D_{4h}) bir pik göstermektedir.

H₂Pz molekülüne elektron akseptör nitrogrup bağlandığında N-H protonların hareketi hızlanır. Bundan dolayı H₂Pz nitro sübstitüe dianyum formu sadece DMF ya da DMSO gibi solventlerde oluşmaktadır.

2.5.5. Yükseltgenme ve İndirgenme Özellikleri

Pz'nin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırmak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikleri öğrenmekde ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonlarını araştırmakda çok gereklidir.

H₂Pz'nin ve Pz'nin sübstitüentsiz, tetrametil, oktametil ve tetrasiklohegzil türevlerinin metal kompleksleri katalitik hidrojenlenme sonucunda stabil olmayan bileşikler oluşturmaktadır.

Mg komplekslerinin kontrollü hidrojenlenmesinde katalizör olarak platin teli kullanılmıştır. 2 mol hidrojen absorpsiyonunda daha uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür ve elektron absorpsiyon spektrumunda 30 nm kayma olur.

Elde edilen mavi pigment havada hızla başlangıç Pz'e yükseltgenmekte ve tam karakterize edilemeyen renkli bir madde oluşmaktadır. Oda sıcaklığında sülfat asidinde krom anhidriti ile oktametil- H₂Pz yükseltgendiğinde dimetilmaleoimid %80 verimle elde edilir.

Pz'de yükseltgenme indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda da gerçekleşir. H₂S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir.

Pz molekülünün kuantum kimyasal hesaplarına göre, makrohalkaya herhangi bir elektronakseptör girmesi, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjisinin fazla olması yükseltgenme potansiyelinin değişmesine sebep olur. 4 nitro grubu H₂Pz iyonizasyon potansiyelini artırır.

2.4.6. Porfirazinlerin Koordinasyon Kimyası

Pz koordinasyon kimyası üzerindeki çalışmaların Pc ve porfirinlerinki ile kıyasladığımızda çok az yer tutmakta olduğu görülür. Halbuki bu bileşiklerin molekül yapılarında çok benzerlikler vardır [15,36].

Bazı araştırmalar Pz ve porfirin ligandlarının, metal tuzları ile kompleks oluşturmalarının stabiliteyi sağladığını göstermektedir. H₂Pz'nin asetatlarla girmiş olduğu reaksiyonlarda piridinli ortamda, Pz'in metal komplekslerinin elde edilmesinin kinetiğine göre, Pz'nin çoğunda bimolekül mekanizmasına bağlıdır. Geçiş metallerinin tuzları ile reaksiyonunda H₂Pz, porfirinlerden aktiftir. Bunun sebebi de N-H bağının polaritesi ve azosüstitüentin etkisinde dianyon ligandın daha kararlı olmasıdır.

%100 sülfat asidinde H₂Pz oda sıcaklığında yeterince stabildir, asit konsantrasyonunun azalması molekülün parçalanma hızının artmasına sebep olur. Bu da onun hidrolizlenme özelliğinden kaynaklanmaktadır. MPz'de sülfat asit sulu çözeltisinde hemen parçalanmaya başlar, yani aynı MPc'deki gibi iki kademeli bir işlem görülür. Proton bağlanan kompleksin tuzla pirolitik dissosiasyonunda metalsiz serbest ligand oluşur ve sonra parçalanma devam eder.

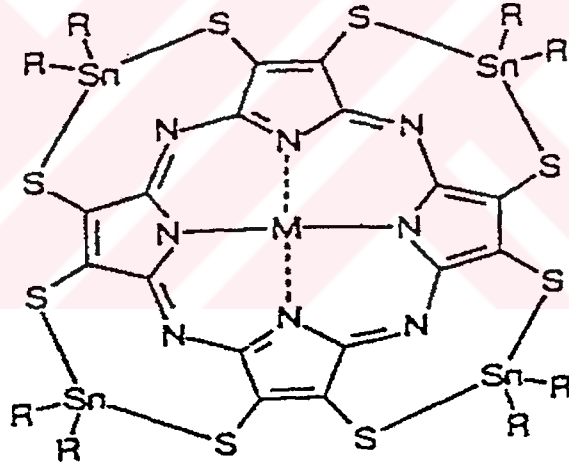
Pz sülfat asidinin sulu çözeltisinde ilk olarak H₂Pz'nin ve bazı komplekslerin parçalanması kinetik kararlılığına göre şöyle sıralayabiliriz;



MPz stabilite açısından MPc'den farklıdır. En stabil olan kobalt Pz'nin sülfat asidindeki dissosiasyonu, kobalt Pc'den 10 kat hızlıdır. Oktafenil-MgPz'de dissosiasyon sübstitüentsiz anoloğundan hızlıdır. Burada fenil sübstitüentin destabilleştirme etkisi söz konusudur.

Son günlerde porfirin, Pc ve Pz komplekslerinin spektral, magnetik ve yarı iletkenlik özellikleri ve nadir toprak elementleri ile oluşturdıkları sandviç yapıları büyük ilgi çekmektedir. Son yıllarda Pz'den de analog kompleksler sentezlenmiştir.

İlk sentezlenen Pz'lerden birinde metal iyonlarının iki tip koordinasyonu vardır. Molekülün merkez bölümünde ve aynı zamanda molekülün periferal donör grubuyla Ni(II) kompleksinin dealkillenmesinde sıvı amonyak içerisinde metalik sodyum ile muamelesi sonucunda oktamerkapto-Pz oktasodyum tuzu oluşmaktadır. Bu oluşan bileşik di(ters-butil)kalay dinitrat ile sulu metanolde aşağıdaki ürünü vermektedir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 İlk sentezlenen Pz'lerden biri

Metalsiz bileşiğin diklormetanda alınan elektron absorpsiyon spektrumunda Q bandında dublet uzun dalga boyunda, daha düşük şiddettedir.

2.4.7. Porfirazinlerin Uygulama Alanları

Pz fonksiyonel boya olarak çok kullanılmaktadır. Boyalar bu genel adlandırma altında insan hayatının çok önemli dallarında büyük iş görmektedir. Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro elektronikte, video cihazlarda, haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır.

İlginç ve perspektif fonksiyonel boyalar arasında Pc ve yakın yapısal analogu Pz'ler ön sırada yer almaktadır. Pz türevlerinin hepsinin kompleks özellikleri olup pratikte fonksiyonel boya olarak kullanılabilir.

Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğünün çok iyi olması, görünür ve yakın IR alanında şiddetli absorpsiyon göstermesi, çok iyi termal kararlılık göstermesi, düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi (Langmuir filmi), iletkenliğinin yarı iletkenlik sınırında bulunması, serbest kararlı radikaller oluşturabilmesi gibi özellikler aranan özelliklerdir. Fonksiyonel boyaların kullanımı, bunların çözeltisinin spektral özelliklerine dayanmaktadır, yani spektrumun belli bir alanında boyaların selektif absorpsiyonu vardır. Pz fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında kullanılır. Bunlar da IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak H_2Pz ve MPz 'nin polimetilmetakrilatta karışımı üzerinde çalışılmıştır. MPz ($M=Cu(II)$, $Mg(II)$, $Pd(II)$)'nin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıktandırıcı filtre olarak kullanılmıştır.

Son zamanlarda optik hafıza cihazı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Burada lazerin selektif olarak ince ipleri kesme etkisine dayanarak yapılmakta, yani kalın kabuklarda boyanın moleküle absorpsiyonu gerekmektedir. H_2Pz 'in katı çözeltideki elektron absorpsiyon spektrumunun polistroldeki bağı kesme özelliği araştırılmış, bu kullanılarak, esas kitle enformasyonu taşıyan cihazlar yapılmıştır. Pz, Pc ve porfirinlerle kıyasladığımızda çok daha kararlı bir katalizör olduğunu görüyoruz.

Katalizör olarak elektronakseptör sübstitüent (nitro, siyano ve o-triflormetilfenil) içeren Pz'de araştırılmaktadır. Tetraisiyanotetra (o-triflormetilfenil)- $Co^{II}Pz$ 'de sikloheksanol ve sikloheksanon %74 verim ile, katalizör hiç harcanmadan oluşmuştur. Aynı şartlarda $Co^{II}Pc$ tamamen bozunmaktadır.

1,5-dihidroksinaftelenin 5-hidroksi-11,4-naftakinona havanın oksijeniyle yükseltgenmesinde $Zn(II)Pz$ sensiblör olarak kullanılır. Bu madde gıda sanayiinde çok önemlidir.

Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından %99 verimle elde edilmesinde $Co^{II}Pz$ katalizör olarak kullanılmıştır. Oligomer alkilmetakrilatın sentezinde zincirin monomer geçişinde $Co^{II}Pz$ katalizör fonksiyonu yapmaktadır.

2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı kimyada üzerinde önemle durulan konulardan birini, tetrapirrol türevleri olarak gruplandırılan porfirazinler, ftalosiyanınler, tetrabenzoporfirinler oluşturmaktadır. Pek çok özellikleri ile ftalosiyanınlere benzeyen porfirazinler ile ilgili çalışmalar, ftalosiyanınlerden daha hafif şartlarda sentez edilebilmeleri ve daha iyi çözünürlük göstermeleri gibi üstünlüklerinden dolayı artmıştır. Porfirazinler yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla elektrik, optik, manyetik özellikler açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklara sahiptirler.

Asimetrik yapıların sıvı kristal, non-lineer optik ve fotodinamik terapi gibi birçok alanda ümit verici sonuçlar göstermesi bu yöndeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Bu çalışmanın amacı da çözünür asimetrik porfirazin türevlerinin sentezini gerçekleştirmektir.

Bu çalışmada 3 ftalonitril ve 1 bis(2-dimetilaminoetiltiyo) alt ünitelerinden oluşan yeni, çözünür asimetrik porfirazin türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ^1H NMR ve UV-Görünür bölge spektrofotometresi gibi spektroskopik yöntemler ile incelenmiştir.

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

3.1. Kullanılan Cihazlar

Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
Infrared Spektrometre	: ATI Unicam Mattson 1000 FTIR
NMR Spektrometresi	: Bruker-Spectrospin 250 MHz
Ultraviyole-visible Spektrometre	: ATI Unicam UV/Vis Spectrometer

3.2 Kullanılan Maddeler

Karbon sülfür, sodyum siyanür, butanol, dietil eter, kloroform, metanol, tiyonil klorür, 2-dimetilaminoetanol, etanol, sodyum karbonat, aseton, sodyum sülfat, magnezyum, diklormetan, metil iyodür, trifloroasetik asit, çinko asetat, kobalt asetat, DMF, THF(Tetrahidrofuran), Merck, Fluka ve Aldrich firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

4. DENEYSEL KISIM

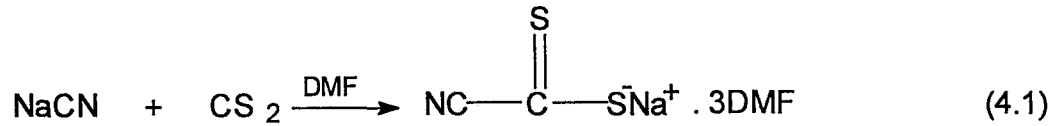
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1. Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi: [42-44]

60-70°C'de etüvde bir gece bekletilen kuru NaCN (9.8 gr, 0.2 mol) 60 ml DMF içerisinde bir saat karıştırılarak bulamaç haline getirilir. Dıştan buz ile soğutulan bu karışıma 10 dakika içerisinde 12 ml CS₂ damlatılır. Damlatma bittikten sonra buzlu su uzaklaştırılıp, 30 dakika daha oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırılır.

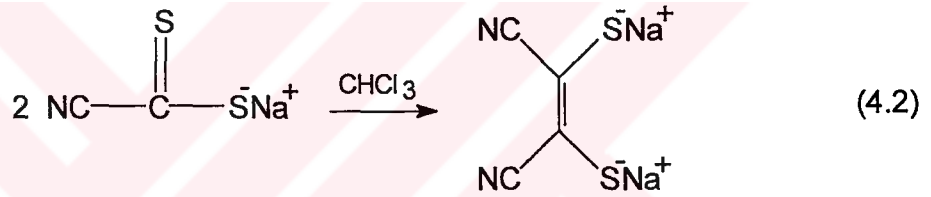
Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen karışımın üzerine 70 ml iso-butanol ilave edilir. Ürün çözününceye kadar kaynatılır. Reaksiyona girmemiş NaCN'den kurtulmak için, çözelti sıcakken süzülür. Oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir.

Daha sonra soğukta bir gece boyunca bekletilir. Ürün, uzun iğne halinde kristallenir. Süzülür. Çökelti oldukça az miktarda eter ile yıkanır. P₂O₅ üzerinde kurutulur. Ürün, vakumda sülfat asidi yanında muhafaza edilmelidir (4.1). Verim: 59.62 g (% 87). Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir.



4.1.2. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi: [42-44] 1

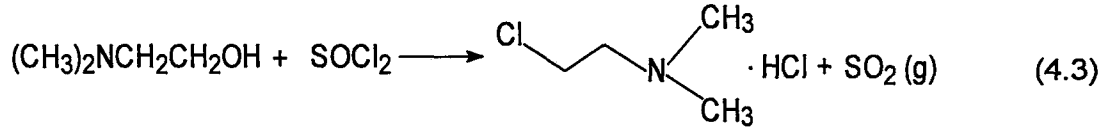
59.62 g sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 ml kloroformda çözülür, süzülür. Süzülürken koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulup, 4-5 gün boyunca soğukta bekletilir. Süzülür. Ürün kloroform ve eterle yıkanır. 70-80 ml metanol ile geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra süzülerek çözünmeyen kükürt uzaklaştırılır. Süzüntüdeki metanolün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra eter ilave edilerek kristallendirilmeye bırakılır. Limon sarısı kristaller oluşur. Süzülerek eter uzaklaştırılır. Su, metanol ve etanolde iyi çözünür. Dietileter, benzen ve kloroformda çözünmez. Ürün vakumda sabit ağırlığa kadar kurutulur. 300°C'de erimeden bozunur (4.2). Verim: 12 g (%75). Bileşiğe ait IR spektrumu ektedir (Şekil A.1).



4.1.3. β-dimetilaminoetilklorürhidroklorür sentezi: [45] 2

18 ml (29 g, 0.25 mol) tiyonil klorür, iki boyunlu reaksiyon kabına konulup, tuz-buz banyosunda iyice soğuması sağlanır. Üzerine bir saat içerisinde 24 ml (21 g, 0.235 mol) β-dimetilaminoetanol yavaş yavaş damlatılır. Bu reaksiyon oldukça ekzotermiktir. Damlatma esnasında SO₂ gazı açığa çıkmaktadır. Reaksiyonda damlatma süresince sıcaklık kontrolü yapılır. Sıcaklık 35-50°C arasında sabit tutulmalıdır. Reaksiyon damlatma bittikten sonra oda sıcaklığında bir saat daha karıştırılır. Reaksiyon ürünü kahverenginde ve yarı-katı haldedir. İstenilen üründen başka, ortamda aşırı tiyonilklorür ve bozunan ürünleri mevcuttur. Reaksiyon karışımına 100 ml etanol ilave edilip kaynatılır. Karışım sıcak iken süzülür, çözünmeyen kısım ortamdan uzaklaştırılır. Süzüntü 1-2 saat buzdolabında bekletilerek kristallenmesi sağlanır. Oluşan kristaller süzülür. Elde edilen kristaller beyaz, parlak, iğnemsiz haldedir. Vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinden kurutulur.

Ürün oldukça higroskopiktir. E.N.200-203°C (4.3). Verim: 19.54 g (%58). Bileşiğe ait IR spektrumu ektedir (Şekil A.2).

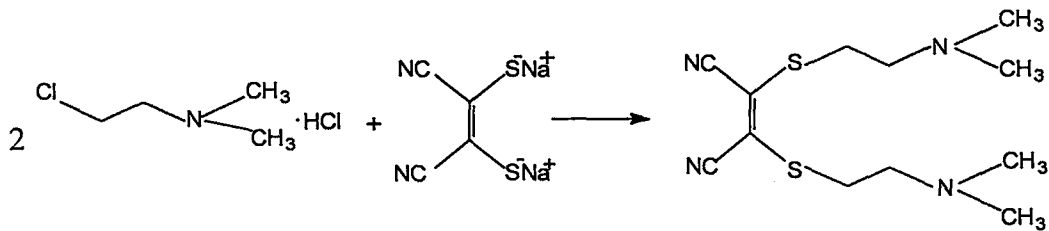


4.1.4. Bis(2-dimetilaminoetiltiltiyo)maleonitril sentezi: 3

0.93 g (5 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu, 2.6 g (15 mmol) β-dimetilaminoetilklorürhidroklorür ve 5.3 g (50 mmol) Na₂CO₃'dan oluşan katı haldeki karışımın üzerine 125 ml aseton ilave edip, N₂ gazı altında 4 saat boyunca kaynatılır. Reaksiyon karışımında bulunan solventin yarısı, evaporatörde uzaklaştırılıp, geri kalan karışım buzun üzerine damla damla ilave edilir. Berrak çözelti elde edilinceye kadar karıştırma yapılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilip, kloroform fazı Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür. Solvent evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye, koyu kahverenginde, yağimsı bir kalıntı kalır. Ürüne ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.1'de görülmektedir. Ele geçen ürün kloroform, aseton, etanol ve metanolde iyi çözünür (Şekil 4.1). Verim: 0.754 g (%53). Bileşiğe ait IR ve ¹H NMR spektrumları ektedir (Şekil A.3 - A.4).

Tablo 4.1 Bis(2-dimetilaminoetiltiltiyo)maleonitril'e ait elementel analiz sonuçları

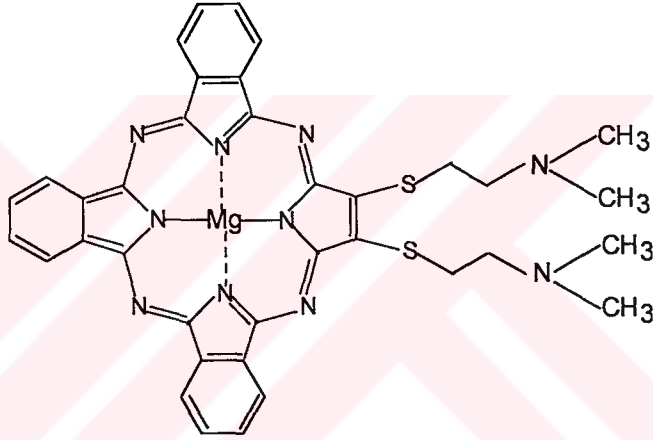
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	50.70	7.04	19.72
Pratik	50.10	7.85	20.11



Şekil 4.1 Bis(2-dimetilaminoetiltiltiyo) maleonitril sentezi

4.1.5. 22,23-Di(2-dimetilaminoetil)tri(2-benzil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi: MgPz 4

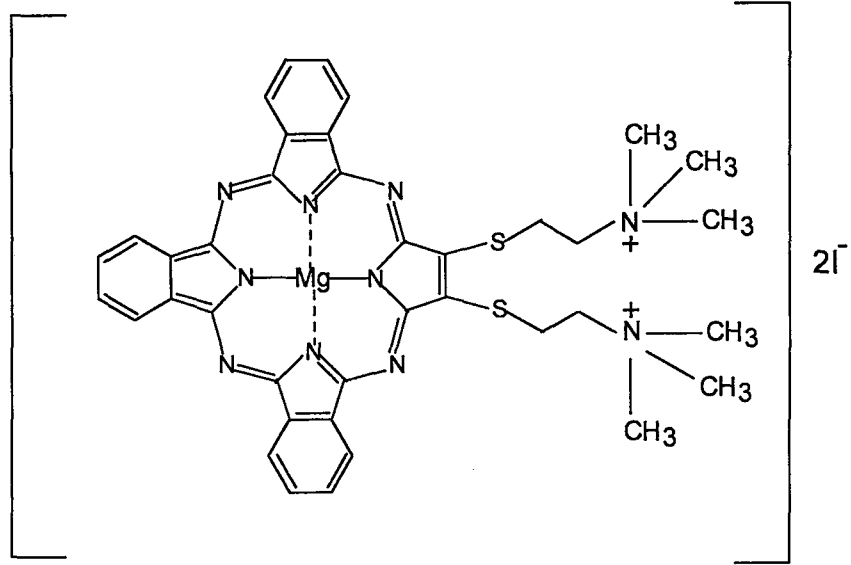
0.828 g (34.52 mmol) Mg ve iki ufak I₂ kristali, 100 ml n-butanol içerisinde 24 saat boyunca kaynatılır. Mg çözünür ve (BuO)₂Mg oluşur. Oluşan (BuO)₂Mg çözeltisine 0.754 g (2.655 mmol) bis(2-dimetilaminoetil)maleonitril ve 8.496 g (66.375 mmol) ftalonitril, N₂ gazı altında, ilave edilir. Renk tüm maddeler ilave edildikten kısa bir süre sonra koyu mavi-laciverte döner. Reaksiyon 12 saat boyunca kaynatılır. Daha sonra karışım sıcak iken süzülür. Sonuçta üstte koyu mavi ürün kalır. Elde edilen ürün metanol ile yıkanarak temizlenir. Ürün etanol, THF, DMSO ve DMF’de iyi, aseton, kloroform ve dietileterde kısmen çözünür, n-hekzan ve metanolde çözünmez (Şekil 4.2). Verim: 0.84 g (% 46). Bileşiğe ait IR, UV-görünür bölge ve ¹H NMR spektrumları ektedir (Şekil A.5 - A.6 - A.7).



Şekil 4.2 22,23-Di(2-dimetilaminoetil)tri(2-benzil)porfirazinato magnezyum(II)

4.1.6. [22,23Di(2-trimetilamonyumetil)tri(2-benzil)porfirazinatomagnezyum] diiyodür sentezi: [Mg(Pzq)²⁺.2I⁻] 5

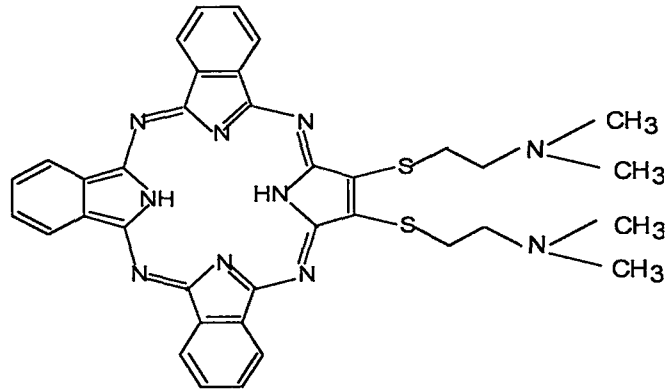
0.4152 g (0.6 mmol) MgPz üzerine, 20 ml THF ve 2.334 ml CH₃I ilave edilerek N₂ gazı altında, oda sıcaklığında 24 saat karıştırma yapılır. Reaksiyon sırasında balonun tüm çeperi alüminyum folyo ile sarılır. Daha sonra karışım 24 saat karanlıkta bekletilir. Madde santrifüjleme yolu ile çöktürülür. THF ile 2-3 kez yıkanır, sonra dietileterle yıkanarak kurutulur. Elde edilen ürün koyu mavi renktedir (şekil 4.3). Verim: 0.32 g (%55). Bileşiğe ait IR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.8 - A.9).



Şekil 4.3 22,23Di(2-trimetilamonyumetiltiyo)tribenzo[*b,g,l*] porfirazinatomagnezyum] diiyodür

4.1.7. 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)- μ -27H,29H-tribenzo[*b,g,l*] porfirazin sentezi: H_2Pz 6

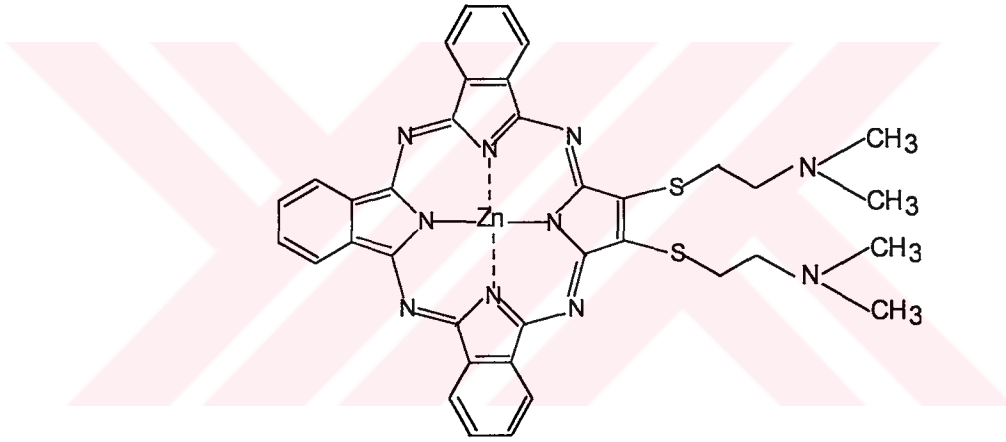
0.5 g $MgPz$ 6 ml trifloroasetik asit içinde oda sıcaklığında, 3 saat süreyle karıştırılır. Daha sonra bu karışım buzun üzerine damla damla ilave edilerek çöktürülür. %25' lik amonyak çözeltisi ile muamele edilerek nötralleştirilir. Ürün süzülür ve su ile yıkanır. Metanol ve aseton ile ürün temizlenir. Kuruyan metalsiz haldeki ürün THF ile muamele edilerek, ortamda kalmış az miktardaki metalsiz ftalosiyenin'den ayrılır. THF evaporatörde uçurulur ve katı halde koyu mavi ürün ele geçer. Ürün THF, DMSO ve diklormetanda iyi çözünür, aseton ve metanolde çözünmez (Şekil 4.4). Verim: 0.29 g (%60). Bileşiğe ait IR ve UV-görünür bölge spektrumları ekte dir (Şekil A.10 - A.11).



Şekil 4.4 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)- μ -27H,29H-tribenzo[*b,g,l*]porfirazin

4.1.8. 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo [b,g,l] porfirazinato çinko (II)
sentezi: ZnPz 7

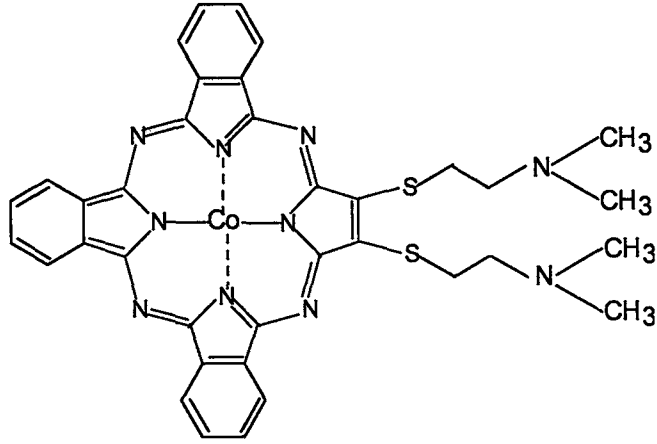
0.549 g (3 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 25 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında çözünene kadar kaynatılır. 1 g (1.5 mmol) metalsiz porfirazin 20 ml THF’de çözülüp, N_2 gazı altında $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi üzerine ilave edilir. Karışım 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Ürün süzülür ve üste kalan porfirazin sıcak THF ile yıkanarak süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler, evaporatörde tamamen buharlaştırılır. Elde edilen ürün sıcak su ile yıkanarak ortamda kalan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ uzaklaştırılır. Daha sonra metanol ile yıkanarak kurumaya bırakılır. Elde edilen ürün etanol, THF ve DMF’de iyi çözünür (Şekil 4.5). Verim: 0.52 g (%48). Bileşiğe ait IR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.12 - A.13).



Şekil 4.5 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinato çinko (II)

4.1.9. 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo [b,g,l] porfirazinatokobalt (II)
sentezi: CoPz 8

0.2655 g (1.5 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 25 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında çözünene kadar kaynatılır. 0.5025 g (0.75 mmol) metalsiz porfirazin 25 ml THF’de çözülüp, N_2 gazı altında karışıma ilave edilir. Karışım 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Ürün süzülür ve üste kalan porfirazin sıcak THF ile yıkanarak süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler evaporatörde buharlaştırılır. Ürün etanol, THF’de iyi çözünür (Şekil 4.6). Verim: 0.19 g (%35). Bileşiğe ait UV-görünür bölge spektrumu ektedir (Şekil A.14).



Şekil 4.6 22,23-Di(2-dimetilaminoetiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatokobalt (II)



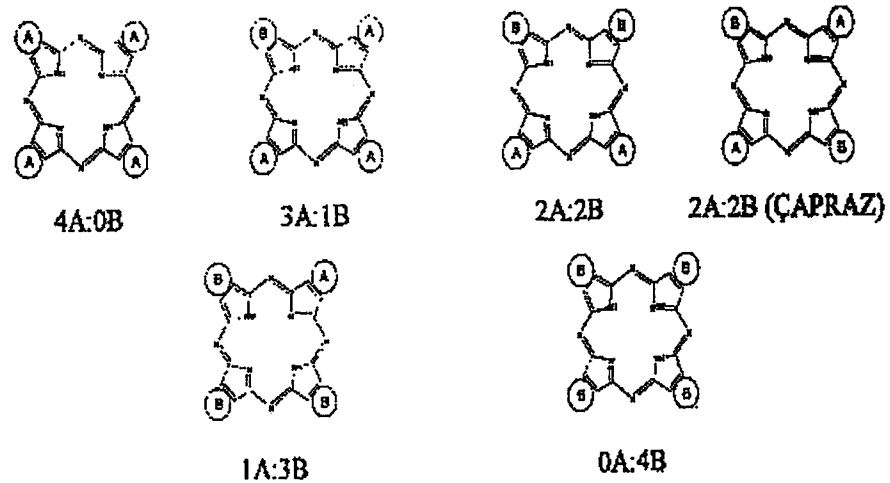
TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tetrapirel türevlerinden olan ftalosiyaninler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özellikler sayesinde ileri teknoloji malzemeleri olarak geniş uygulama alanları bulduklarından yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır.

Bu çalışmada ftalonitril ve bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril kullanılarak yeni bir asimetrik porfirazin sentezine geçilmiştir.

Asimetrik yapılarda başlangıç maddesi olarak iki farklı nitril türevinin kombinasyonu gerekmektedir. Bu farklı sübstitüentler taşıyan nitril türevlerinin siklotetramerizasyon reaksiyonları 6 farklı izomer karışımının oluşmasına yol açmaktadır (Şekil 5.1). İstenilen makrosiklik bileşiği izole etmek için kromatografik yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. İstatistiki kondenzasyon genellikle biri farklı ve üçü aynı olan dinitril alt ünitelerini (3A:1B) kapsayan porfirazinlerin veya ftalosiyaninlerin hazırlanmasında kullanılır. Değişik çözünürlük özelliklerine sahip olan ftalonitrillerin kullanılması her zaman daha tercih edilen bir durumdur. Çünkü bu meydana gelen karışımdaki farklı çözünürlüklere sahip bileşikler simetrik olmayan porfirazinlerin ayrılmasına olanak sağlar.



Şekil 5.1 6 Farklı izomer

3A:1B oluşumunu desteklemek açısından, iki reaktanın (A ve B) uygun stokiometrik oranları kullanılmalıdır. A ve B oranı 25:1 gibi yüksek oranlarda alındığında izomer sayısı azaltılabilir ve sadece çok fazla 4A:0B izomeri yanında, önemli miktarda 3A:1B ürünün oluşması sağlanır. Burada A ftalonitrili, B ise bis(2-dimetilamino etiltiyo) maleonitril'i göstermektedir.

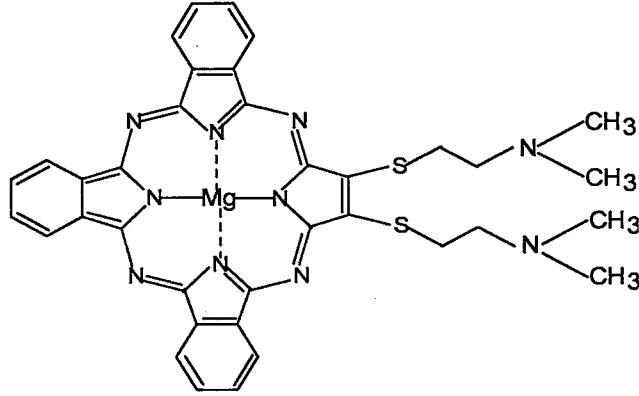
Porfirazin sentezinde ana çıkış maddesi 1,2-ditiyomaleonitril disodyum tuzudur. 1,2-ditiyomaleonitril disodyum tuzunu kullanılması, tiolat üzerine çok farklı fonksiyonel grupların kondense edilebilmesi ile süstitüe porfirazin türevlerinin sentezini mümkün kılmaktadır.

Sentez çalışmalarında çıkış bileşiği olarak kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu, sodyum siyanür ve karbon sülfürden iki adımda hazırlanmıştır.

Bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril, disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin (ditiyomaleonitril disodyum tuzu) β -dimetilaminoetilklorür hidroklorür ile aseton içerisinde azot atmosferinde 4 saat boyunca kaynatılması reaksiyonu ile %53 verimle elde edilmiştir. IR spektrumunda $C\equiv N$, CH_3 ve CH_2 gruplarına ait titreşimler 2190, 2750 ve 2940 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Bu değerler literatürdeki benzer bileşikler için verilen değerlerle uyum halindedir [46]. Aynı bileşiğin 1H NMR spektrumunda üç tür proton net bir şekilde görülmektedir. 3.24 ve 2.64 ppm'deki tripletler S- CH_2 ve N- CH_2 gruplarına aittir. 2.25 ppm'deki singlet ise N- CH_3 gruplarına karşılık gelmektedir. Bu piklerin integral değerleri de beklenildiği gibi 2:2:6 oranına uymaktadır.

Ftalosiyanın-porfirazin hibrit yapısının sentezi, bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril ve ftalonitrilin magnezyum butanolat varlığında reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. Reaksiyon hızlı bir şekilde gelişir ve çözelti kısa sürede koyu mavi-laciverte döner. Reaksiyonun tamamlanması için karışım 12 saat kaynama sıcaklığında tutulur. Reaktanlar istenilen asimetrik yapı için gerekli olan 3:1 oranı yerine, ftalonitrilin aşırısı kullanılarak 25:1 oranında reaksiyona sokulmuştur. Böylece farklı izomer oluşumları önlenebilmiş ve reaksiyon simetrik Pc yapısı ile 3 ftalonitril ve 1 bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril içeren asimetrik Pz oluşumuna yönlendirilmiştir.

Siklotetramerizasyon sonucu elde edilen MgPz 4 koyu mavi renkte olup, DMF, THF ve DMSO'da iyi, etanolde kısmen çözünmektedir. Metanolde ise çözünmemektedir (şekil 5.2).



Şekil 5.2 MgPz (4)

MgPz'nin 4 ^1H NMR spektrumunda S-CH₂, N-CH₂ ve N-CH₃ gruplarına ait kimyasal kaymalar 4.1, 3.1 ve 2.2 ppm'de, aromatik protonlar ise 9.4 ve 8.2 ppm'de ortaya çıkmıştır.

MgPz'nin 4 IR spektrumu 2750-2940 cm⁻¹ bölgesindeki ν_{CH} titreşimleri ile porfirazin üzerindeki dimetilaminoetil grubunun varlığını doğrulamakta ve başlangıç maddesinin C≡N titreşimlerine ait karakteristik 2190 cm⁻¹'deki pikinin kaybolması da porfirazin oluşumunu desteklemektedir. İki değerlikli metallerin porfirazin çekirdekleri genellikle birbirine çok benzeyen çok benzeyen parmak izi bölgesi titreşimlerine yol açmaktadır.

MgPz'nin 4 elektronik spektrumu incelendiğinde, beklenildiği gibi bir Q bandı, bir tane de B bandı vermiştir. Q bandı 668-670 nm, B bandı ise 345-348 nm aralığında gözlenmektedir.

MgPz'nin 4 dimetilaminoetil sübstitüenti metil iyodür ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu kuarterner grubu taşıyan [Mg(Pzq)²⁺.2I⁻] 5 elde edilmiştir. Kuarternerleştirme IR spektrumunda özel bir farklılaşmaya yol açmamıştır. Ancak çözünürlüğün MgPz'ye 4 göre artması kuarternerleşmenin olduğunu desteklemektedir. Çözünürlük artışı her iki bileşiğin THF, DMF ve etanol'de 10⁻⁴ M mertebesinde çözülerek, spektrumlar alınıp incelendiğinde açıkça görülmektedir.

Kuarternerleşmeyi destekleyen diğer bir veri de, MgPz'nin 4 etanolde az, metanolde ise çözünmemesine rağmen $[Mg(Pzq)^{2+}.2I^-]$ nin 5 etanol ve metanolde iyi çözünmesidir. MgPz'nin 4 metalsiz türevine dönüştürülmesi trifloroasetik asit ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) 6 oluşumu net bir şekilde elektronik spektrumların karşılaştırılmasıyla belirlenebilmektedir. Mg^{2+} gibi iki değerlikli metal iyonları bulunduğu takdirde porfirazinlerin Q bantları 600-700 nm bölgesinde tek bir şiddetli pik gösterirken, metalsiz porfirazinlerde bu pik bir tanesi daha yüksek enerjili bölgede, diğeri düşük enerjili bölgede olmak üzere iki tane pike ayrılmaktadır. MgPz 4 için bu bölgede 668 nm'de tek bir pik varken, H_2Pz 6 için 654 ve 690 nm'lerde olmak üzere iki pik vardır.

MgPz 4 ve H_2Pz 'nin 6 IR spektrumları karşılaştırıldığında önemli bir fark H_2Pz 'de 6 $3240cm^{-1}$ 'de görülen piktir ve bu pik bileşikte halkanın içinde yer alan NH gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca bileşiğe ait 1H NMR spektrumunda aromatik yapıdaki porfirazin çekirdeğinin ortasında yer alan protonlar kuvvetli bir perdeleme etkisine maruz kaldıklarından kuvvetli alanda görülmektedirler. H_2Pz 'de 6 bu protonlar -4.0 ppm'de ortaya çıkmıştır.

M herhangi bir iki değerlikli metali göstermek üzere MPz şeklinde gösterilen metallo porfirazinlerin hazırlanmasında metalsiz porfirazin çıkış maddesidir. Metalsiz porfirazinin uygun bir metal tuzu ile kaynatılması sonucunda protonlar metal iyonu ile yer değiştirmektedir. Bu yöntemle kobalt porfirazin ve çinko porfirazin hazırlanmıştır. ZnPz 7, H_2Pz 6 nin çinkoasetat içerisinde kaynatılması ile; CoPz 8 ise H_2Pz 6 ve kobalt asetat'ın etanol içerisinde kaynatılmasıyla elde edilmiştir. Bu iki bileşiğin IR spektrumları MgPz'ye benzemektedir ve her ikisinde de, H_2Pz 'de 3240 nm'de görülen pik kaybolmuştur. CoPz 8 için THF'de alınan elektronik spektrumda 655 nm'de tek bir Q bandı, 325 nm'de ise B bandı yer almaktadır. ZnPz 7 için ise DMF'de alınan elektronik spektrumda Q bandı 669 nm'de , B bandı da 356 nm'de tek bir pik olarak görülmektedir.

Sonuç olarak; bu tez kapsamında tetrapirrol türevlerine yeni bir örnek bileşik olarak değerlendirilebilecek, organik çözücülerde çözünebilen asimetric yapıda dimetilaminoetil süstitüenti taşıyan porfirazinler sentezlenmiş ve alkil halojenür ile kuarternize edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Purcel, K.F., Kotz, J.C., 1977. *Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders Co. Philadelphia.
- [2] Bekaroğlu, Ö., 1976. *Koordinasyon Kimyası*, İ.Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [3] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989. *Phthalociyanines Properties and Applications*, 1, VCH, Weinheim.
- [4] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1993. *Phthalociyanines Properties and Applications*, 2, VCH, Weinheim.
- [5] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1993. *Phthalociyanines Properties and Applications*, 3, VCH, Weinheim.
- [6] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1996. *Phthalociyanines Properties and Applications*, 4, VCH, Weinheim.
- [7] Berezin, B.D., 1978. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalociyanines*, Newyork.
- [8] Haoyun, A.N., 1994. Bis and oligo (benzocrownether)s, *Chem. Rev*, **94**, 939-991.
- [9] Constable, E.C., 1990. *Metals and Ligand Reactivity*, Ellis Horwood Limited, England.
- [10] Pedersen, C.J., 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036.
- [11] Vogtle, F., Weber, E., 1977. Neutrale Organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe I - Kronenather, Cryptand, Podand, *Kontakte*, **77** (1), 11-28.
- [12] Christensen, J.J., Eatough, D.J., Izatt, R.M., 1974. The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, *Chem. Reviews*, **74**, 351.
- [13] Vogtle, F., Weber, E., Elben, U., 1978. Neutrale Organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe III-Biologische Wirkungen synthetischer und natürlicher Ionophore (Teil A), *Kontakte*, **78** (3), 32-42.

- [14] Dietrich, D., Viout, P., Lehn, J.M., 1993. *Macrocyclic Chemistry Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*, VCH Weinheim, ch.1, 4-97.
- [15] Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., 1996. Azaporphyrins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coord. Chem. Rev.*, **147**, 41-86.
- [16] Moser, F.H., 1983. *The Phthalocyanines, Properties*, CRC. Boca Raton, Florida, 1-20.
- [17] Diesbach, H., Von der Weid, E., 1927. *Helv.*, **10**, 886.
- [18] Soppok, R., 1979. *Ullmans Enzyklöpedia der technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, Bd. **18**, 501.
- [19] Linstead, R.P., 1934. Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.
- [20] Moser, F.H., Thomas, A.L., 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications.*, CRC, Boca Raton, Florida, **11**.
- [21] Linstead, R.P., 1933. *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 465-466.
- [22] Lever, A.B.D., 1972. *Adv. Inorg. Chem. Radio Chem.*, **11**, 1578.
- [23] Lawton, E.A., 1958. Thermal Stability of copper phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **62**, 384.
- [24] Suito, E., Uyeda, N., 1980. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3223.
- [25] Suito, E., Uyeda, N., 1963. *Kolloid Z. U. Z. Polym.*, **193**, 7.
- [26] Sharp, H.J., Lardon, M., 1968. *J. Phys. Chem.*, **72**, 3230.
- [27] Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1992. Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [28] Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1994. Hexakis (alkylthio) - Substitued Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**, 2009-2012.
- [29] Liu, Y., Zhu, D., Wada, T., Yamada, A., Sasabe, H., 1994. *J. Heterocyclic Chem.*, **31**, 1017.
- [30] Leznoff, C.C., Hall, T.W., 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.*, **23** (30), 3023-3026.
- [31] Meller, A., Osska, A., 1972. Phthalocyaninartige Bor- Komplexe, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150-155.

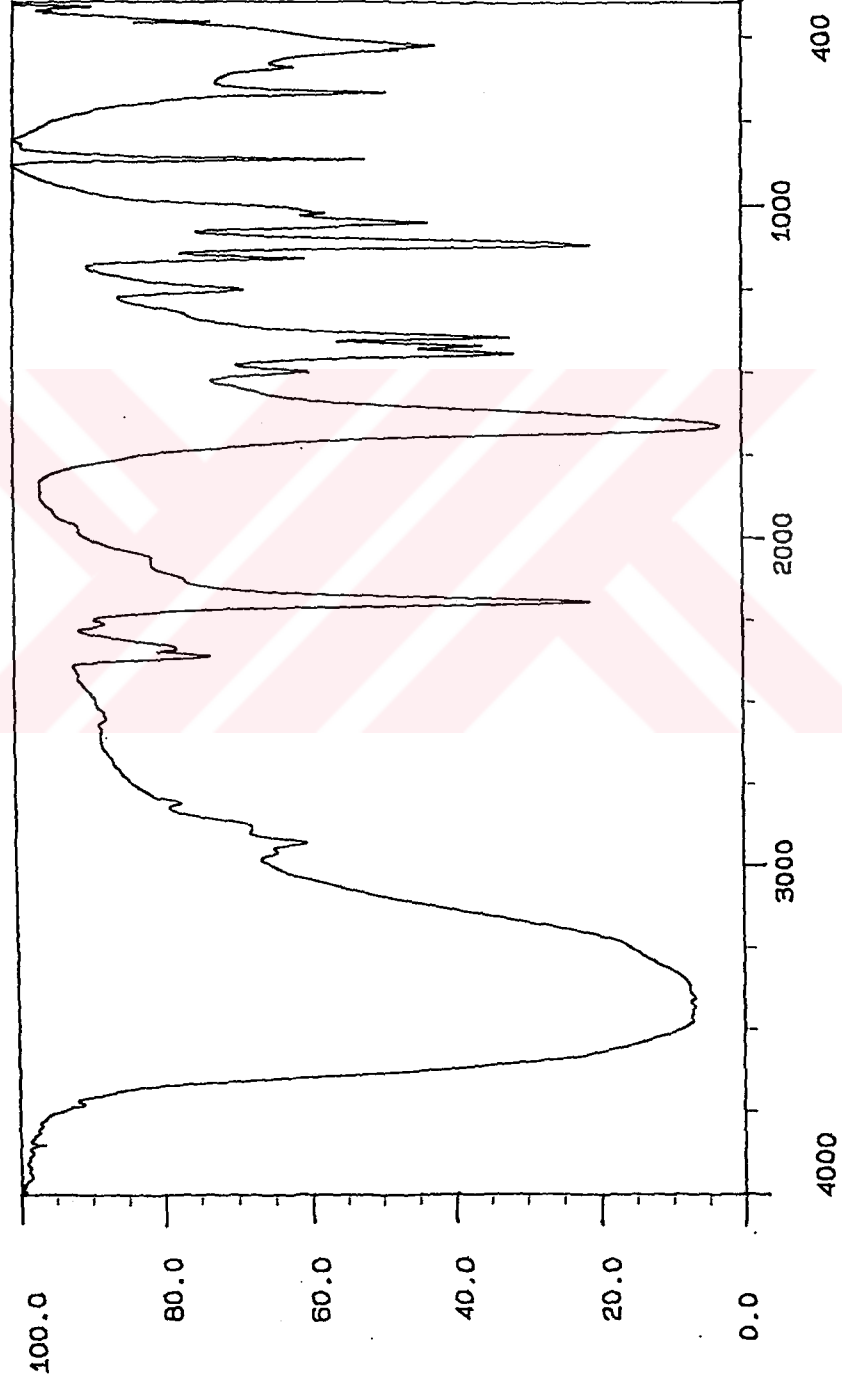
- [32] Kobayashi, N., Kondo, R., Osa, T., 1990. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structurally distorted subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640.
- [33] Kasuga, K., Idehara, T., Handa, M., Isa, K., 1992. Preparation of unsymmetrical phthalocyanine by means of a ring expansion of subphthalocyanine, *Inorg. Chim. Acta.*, **196**, 127.
- [34] Kobayashi, N., Kondo, R., Ashida, T., Nakajima, S., Osa, T., 1991. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1203.
- [35] Idelson, E.M., 1967, 1969. U.S. Pat., 4, 961, 654, *Chem. Abstr.*, **71**, 171797m.
- [36] Kopranenkov, V.N., Lukyanets, E.A., 1995. Porphyrazines, Synthesis, Properties, Applications. *Izv. Akad. Nauk, Ser. khim.*, **12**, 2320-2336.
- [37] [37a] Nemunkin, V.N., Kostramina, N.A. and Volkov, S.V. 1995. Synthesis of lutetium octaalkylthiotetraazaporphyrin complex, *Russian Chemical Bulletin*, **44**.
- [37b] Eichhorn, H., Rutlon, M., Wöhrle, D. and Stumpe, J., 1996. Synthesis and photochemical properties of octacinnamoyl-substituted tetraazaporphyrins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1801-1810.
- [38] Stuzhin, P.A., Hamdush, M., Ziener, U., 1995. Iron octaphenyltetraazaporphyrins: synthesis and characterization of the five-coordinate complexes of iron(III) ($X\text{Fe}^{\text{III}}$ OPTAP; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{HSO}_4$), *Inorg. Chim. Acta*, **236**, 131-139.
- [39] Nostrum, V.C.F. and Nolte, R.J.M., 1996. Functional supramolecular materials: self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines, *Chem. Commun.* 2385-2392.
- [40] Fitzgerald, J.P., Yap, G.P.A., Rheingold, A.L., Brewer, C.T., 1996. May, L. and Brewer, G.A. Intermediate-spin iron(III) octaethylazaporphyrinates with weakly coordinating anions: synthesis, characterization and crystal structure, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1249-1253.
- [41] Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S. and Lukyanets, E.A., 1979. Phthalocyanines and related compounds. XVI. synthesis and electronic absorption spectra of amino-, alkoxy-, and alkylthio-substituted porphyrazines, *J. Org. Chem. USSR*, **15**, 1076.
- [42] Bahr, G. and Schleitzer, G., 1967. Die Kondensierende Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisensäure. Freie Cyan Dithioameisensäure, *Chem. Ber.*, **10**, 8-26.

- [43] Davison, A. and Holm, R.H., 1967. Metal Complexes Derived from cis-1,2-diyano-1,2-ethylenedithiolate and Bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete, *Inorg. Synthesis*, **10**, 8-26.
- [44] Simmons, H.E., 1962. Blomstrom, D.C. and Vest, R.D., Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaleonitrile, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4756-4771.
- [45] Luther, A.R.H., Verline, S. and Burckhalter, J.H., 1963. β -dymethylaminoethylchloride hydrochloride, *Org. Synth.*, **4**, 333-335.
- [46] Dabak, S., Gümüş, G., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1996. Synthesis and Properties of New Phthalocyanines with Tertiary or Quaternarized Aminoethylsulfanyl Substituents, *J. Coord. Chem.*, **38**, 287-292.

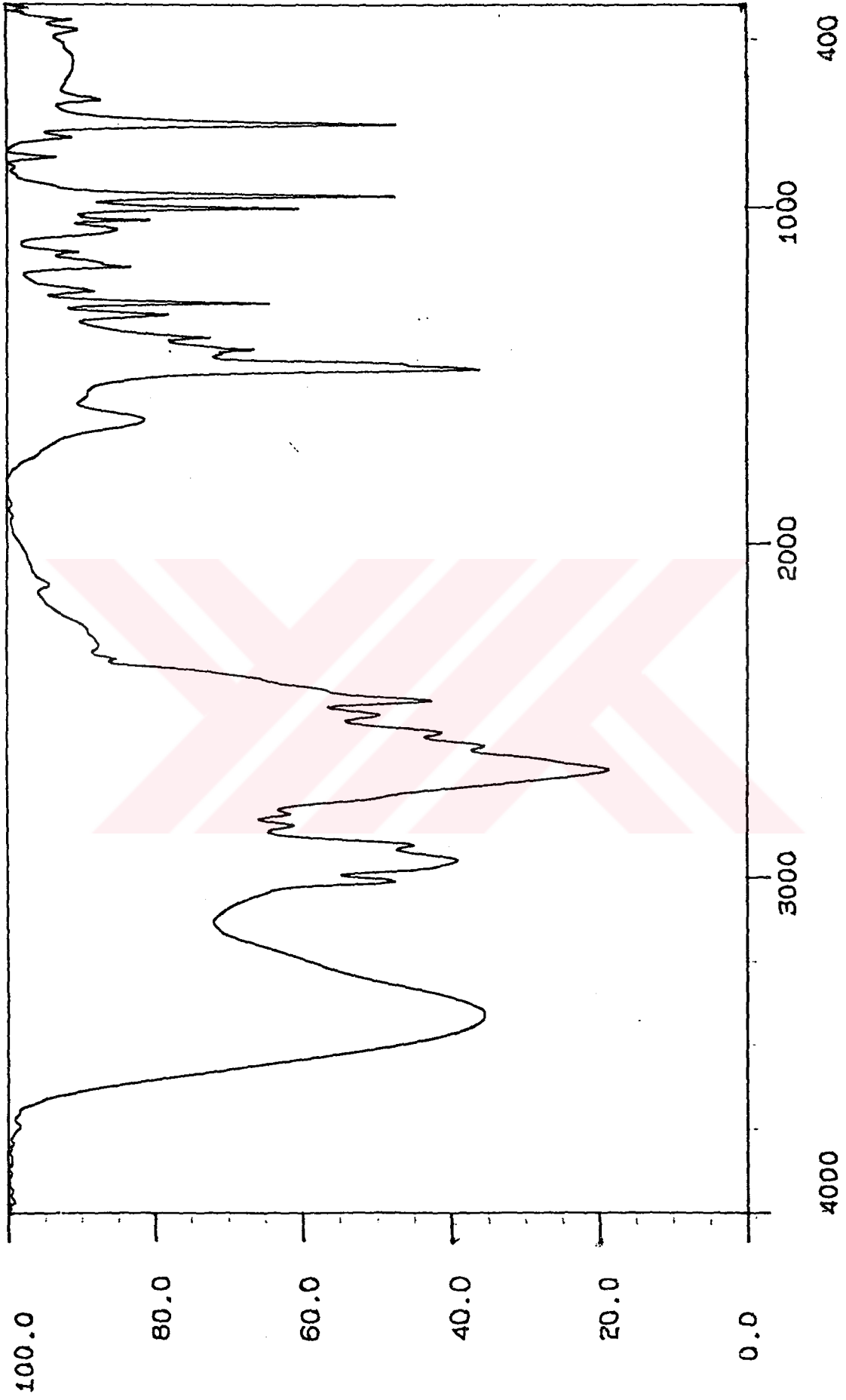


EKLER

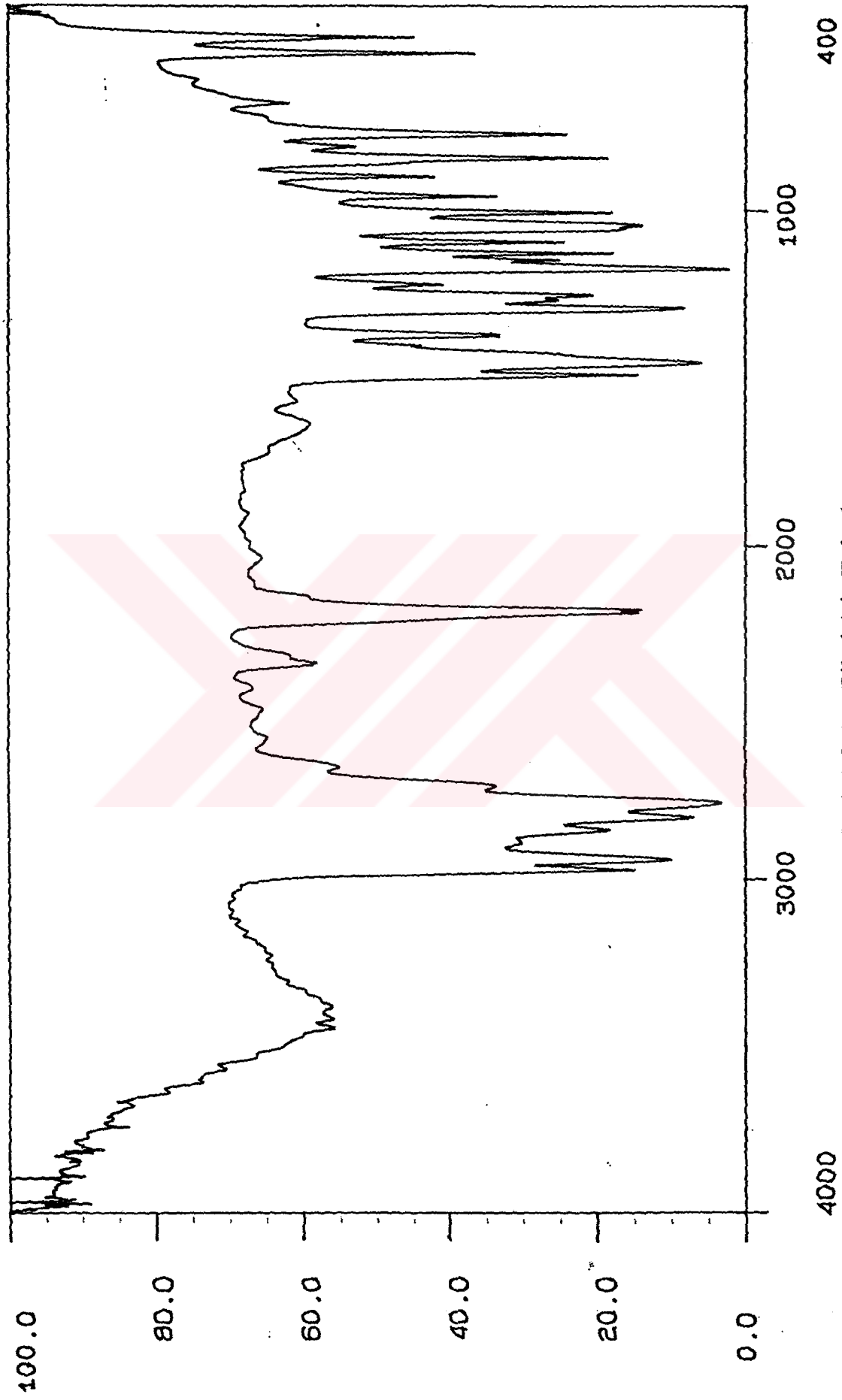
EK A



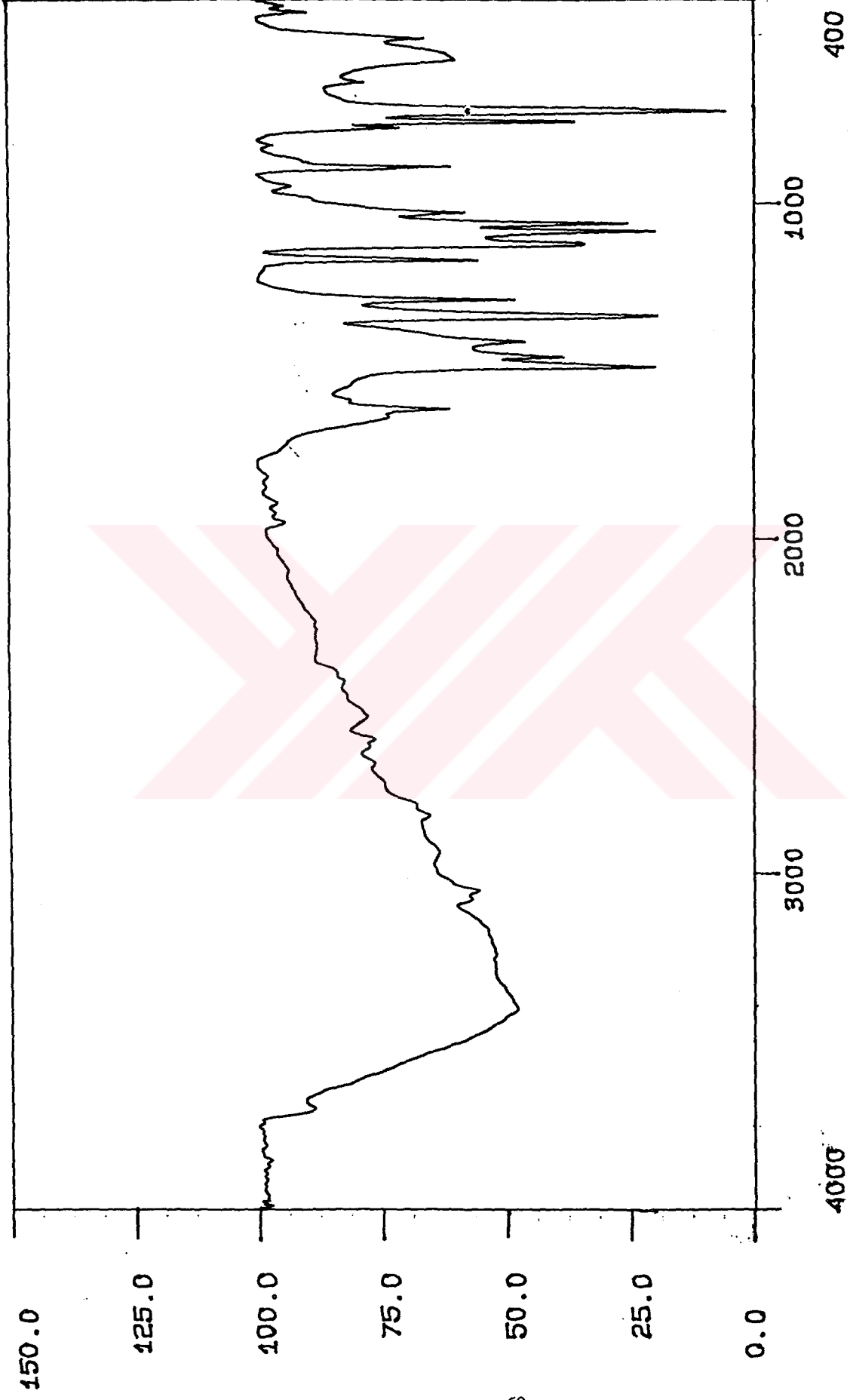
Şekil A.1 (1) Bileşiğinin IR Spektrumu



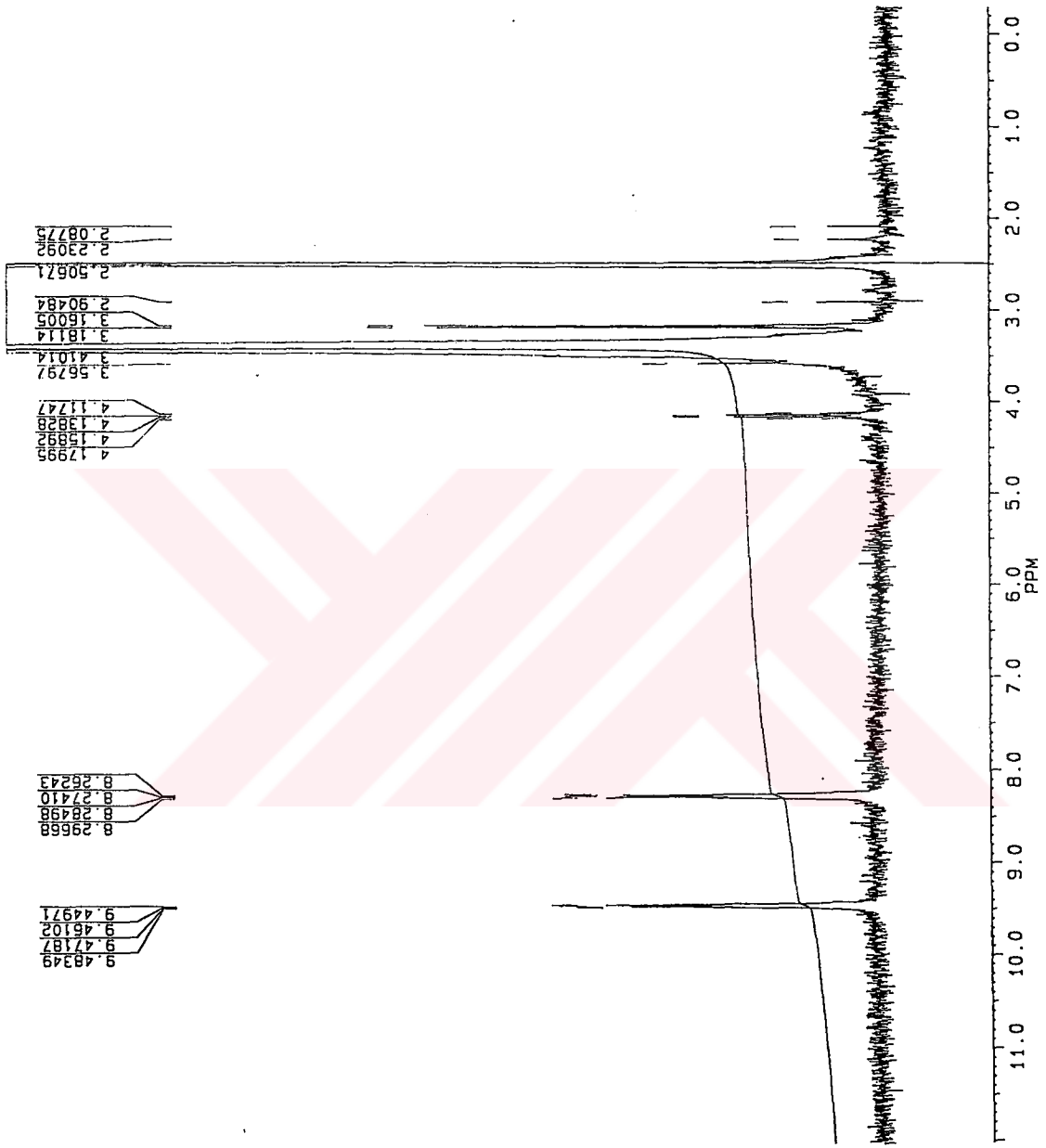
Şekil A.2 (2) Bileşiğinin IR Spektrumu



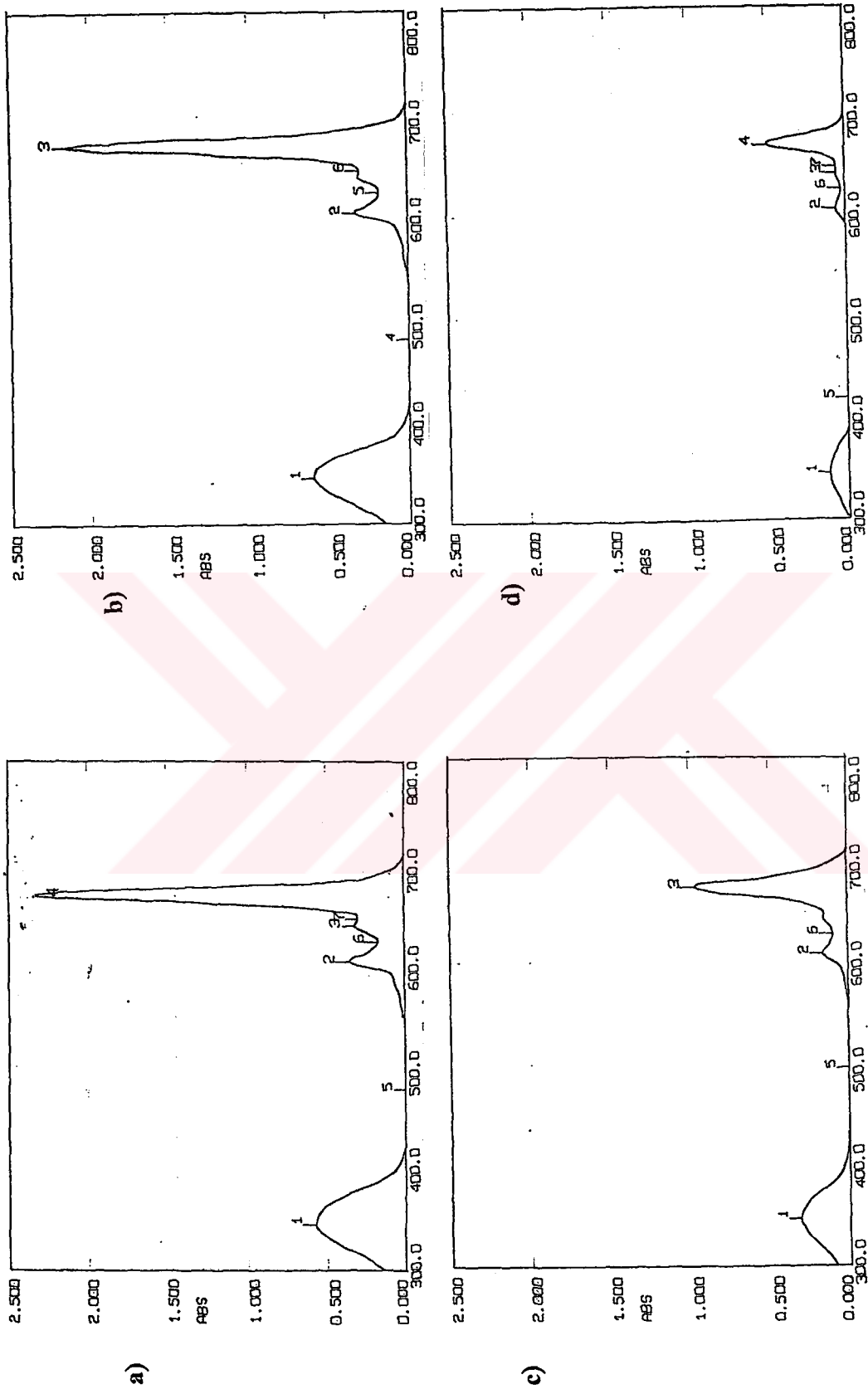
Şekil A.3 (3) Bileşiğinin IR Spektrumu



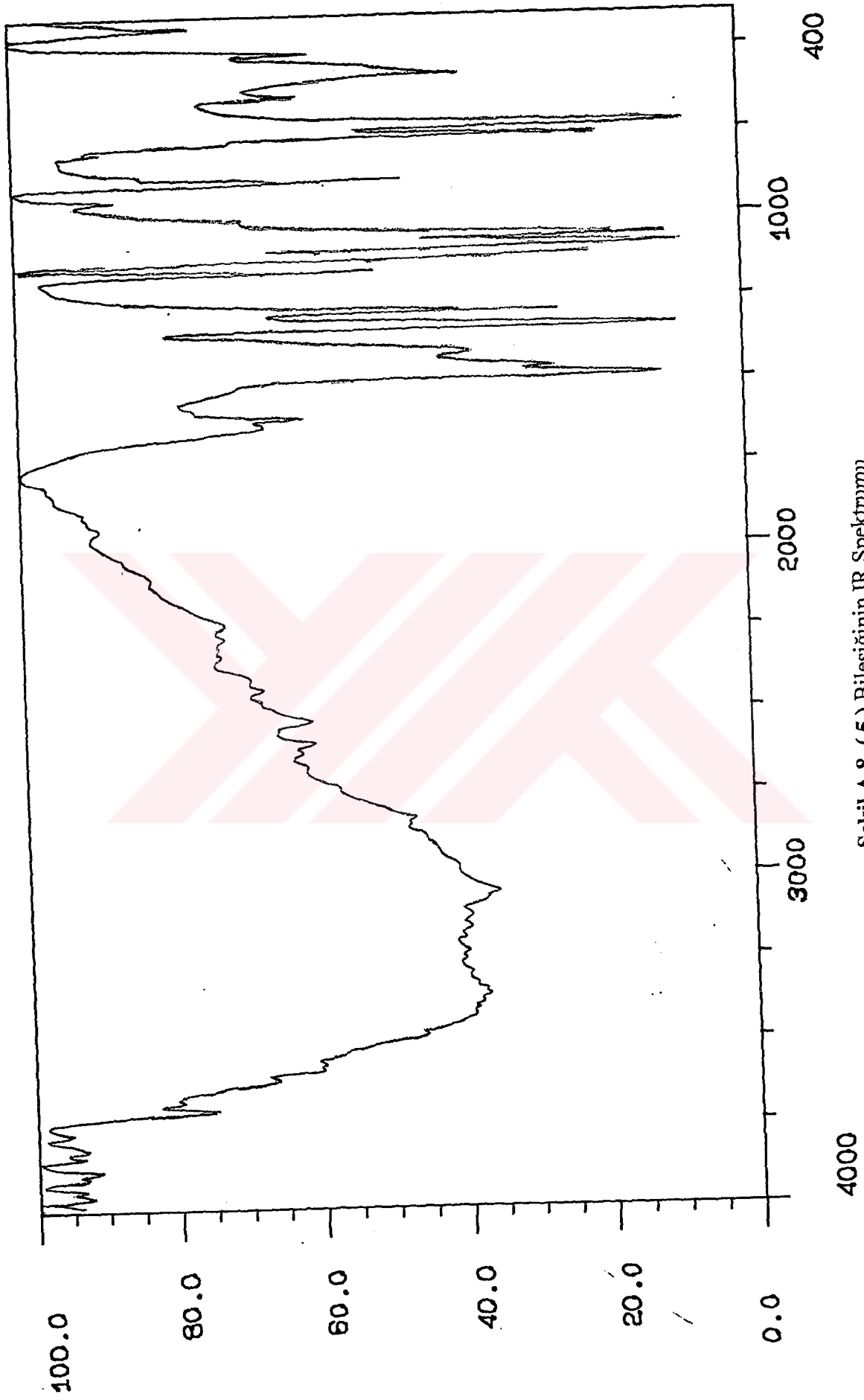
Şekil A.5 (4) Bileşiğinin IR Spektrumu



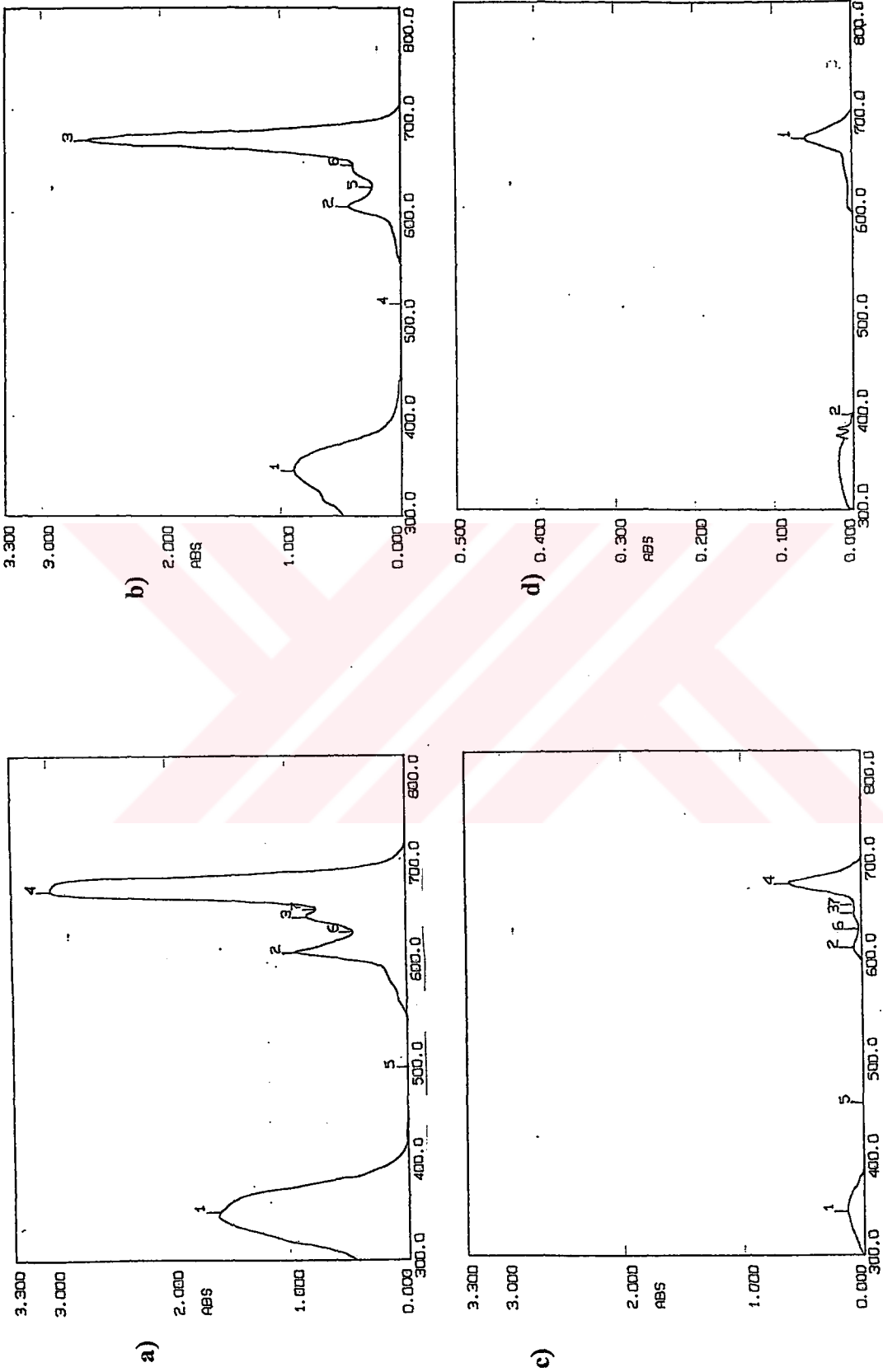
Şekil A.6 (4) Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu



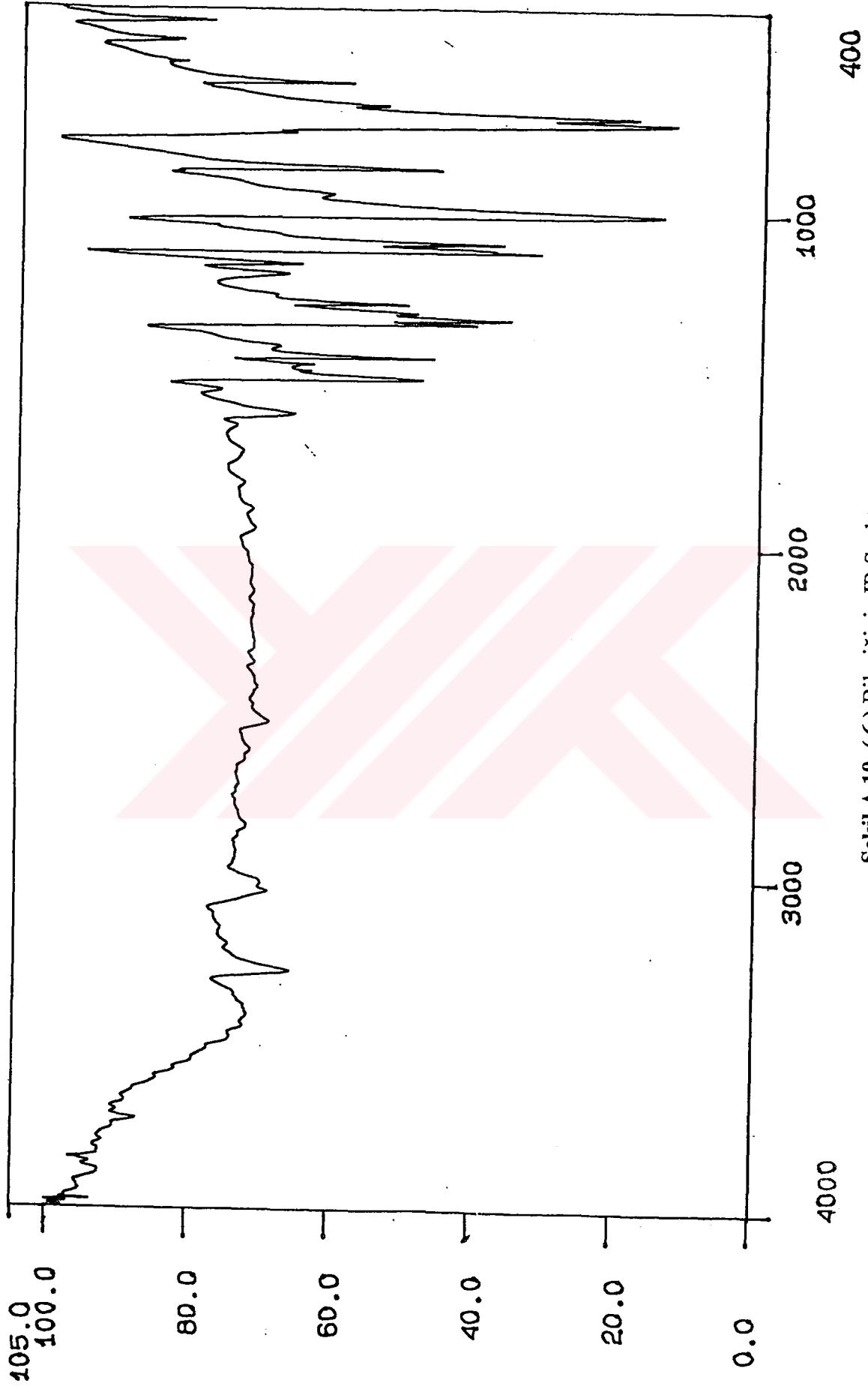
Şekil A.7 (4) Bileşiğinin a) THF b) DMF c) DMSO d) Etanol 'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları



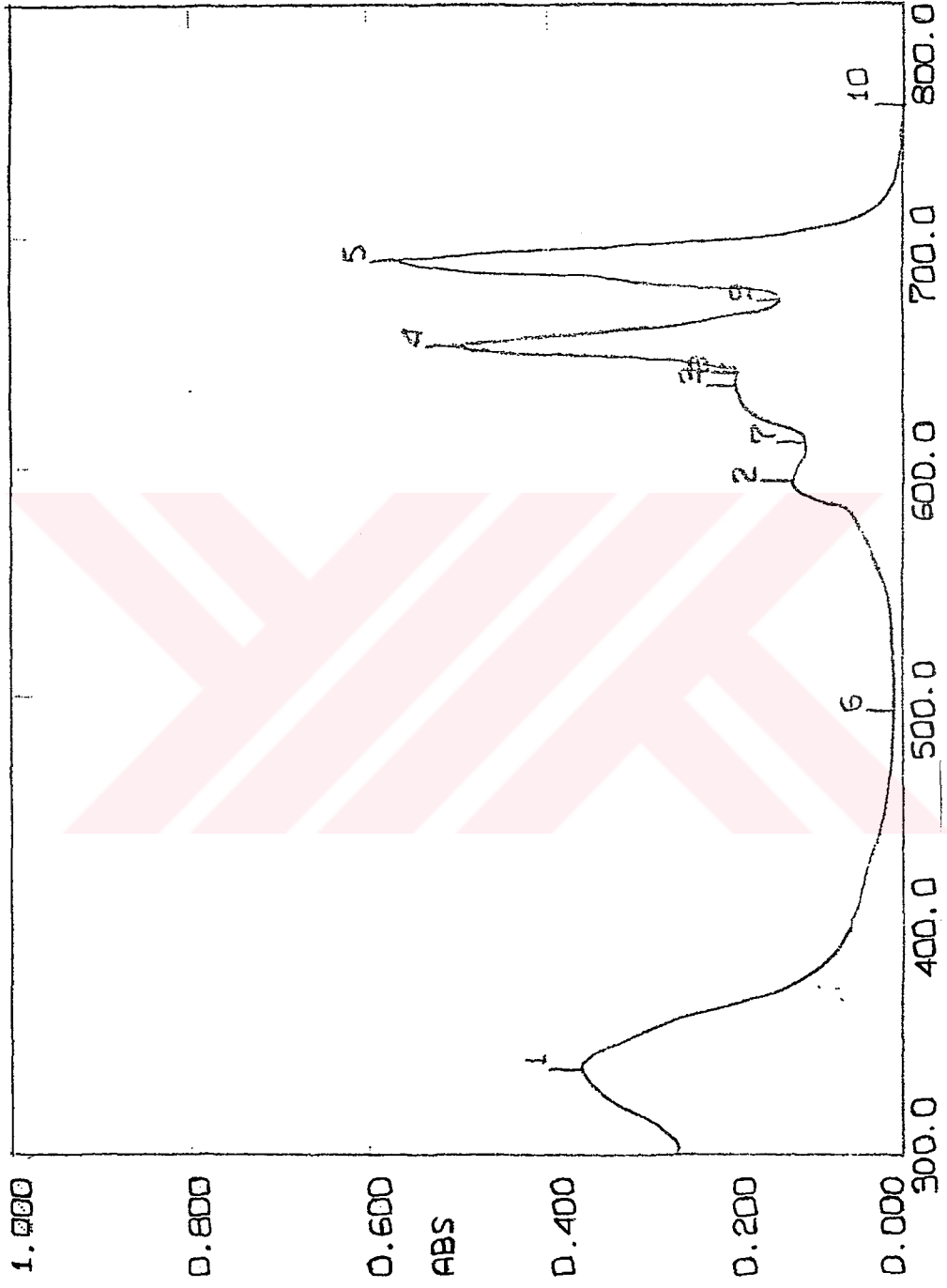
Şekil A.8 (5) Bileşiğinin IR Spektrumu



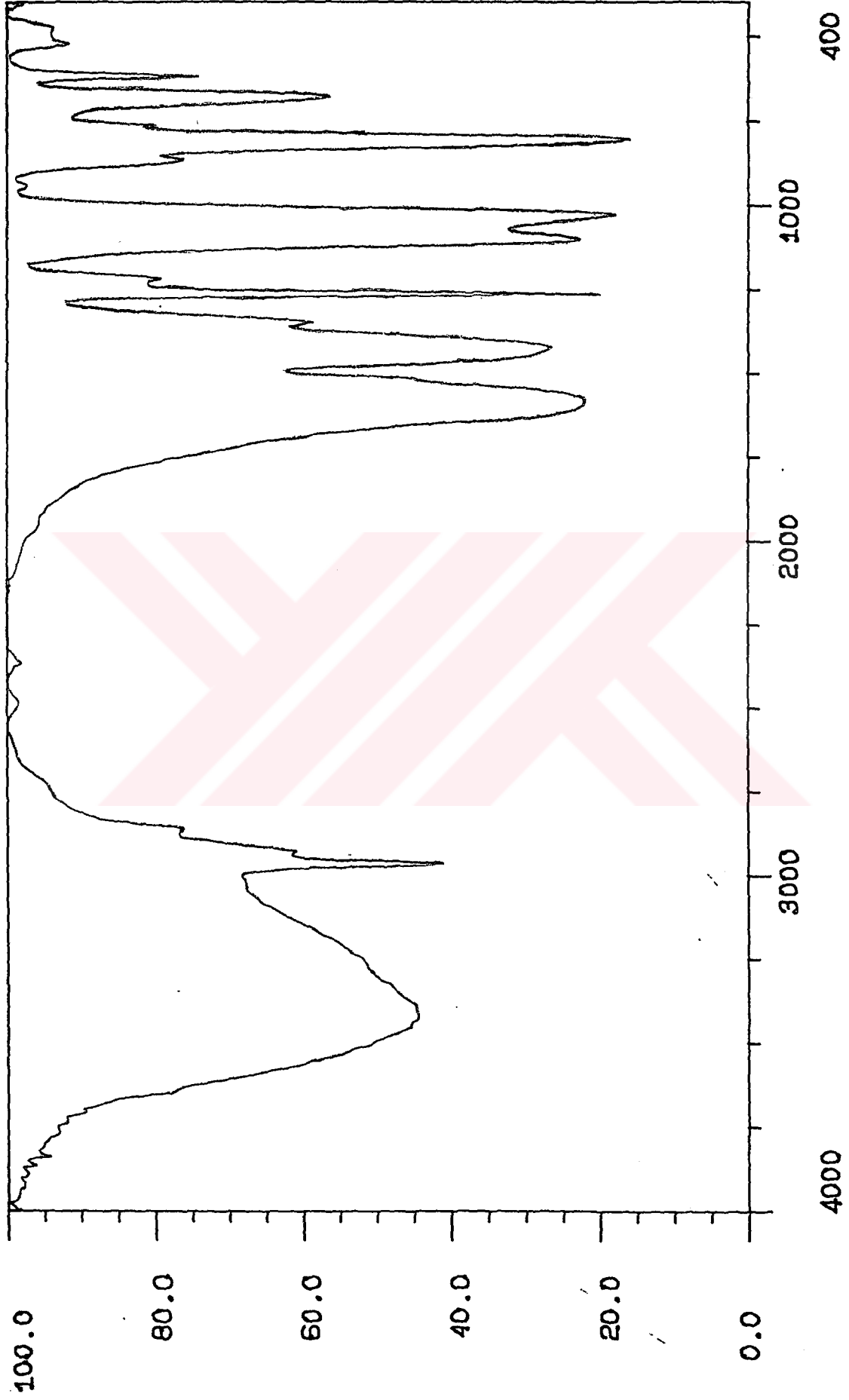
Şekil A.9 (5) Bileşiğinin a) THF b) DMF c) Etanol d) Metanol 'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları



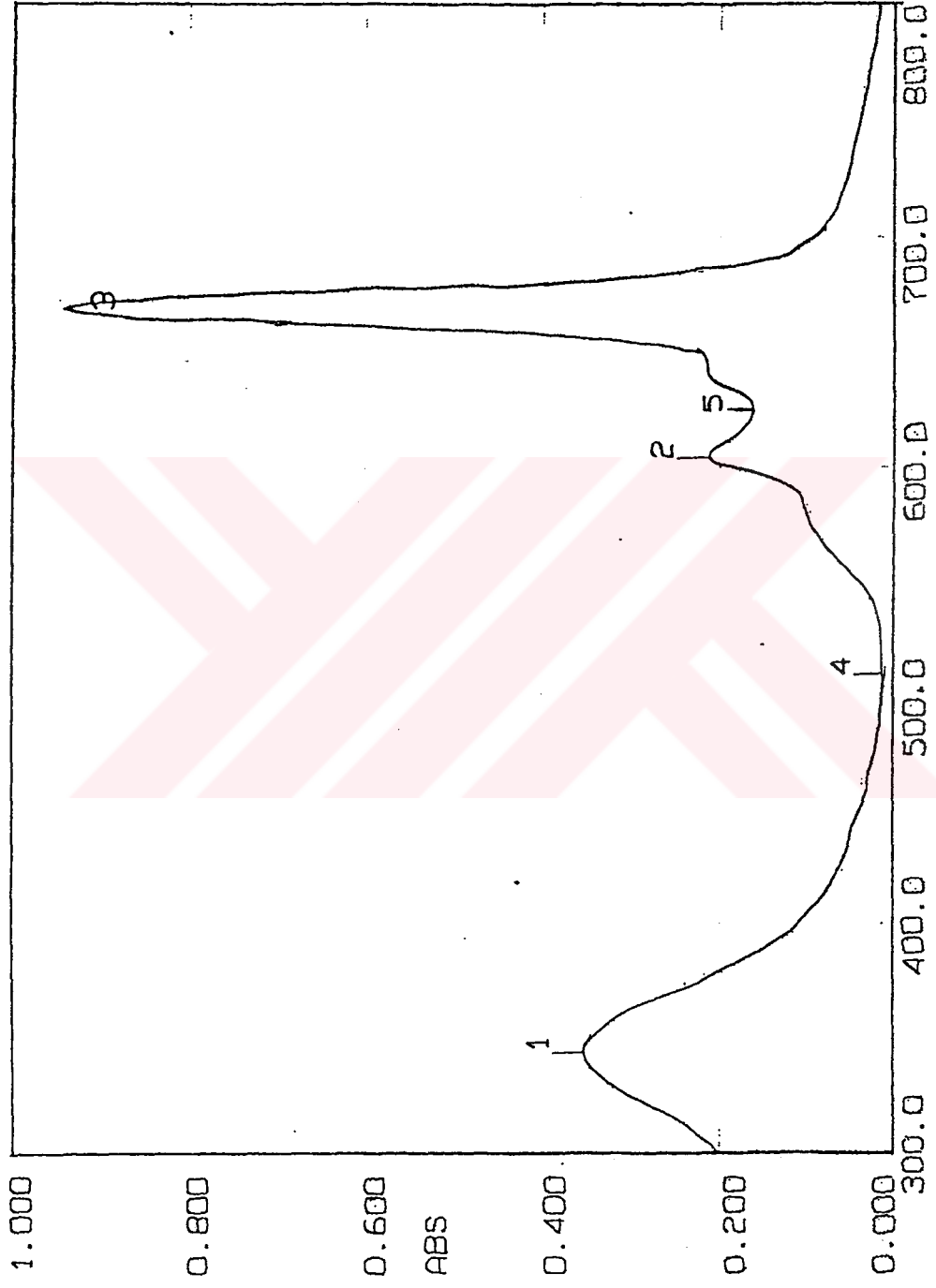
Şekil A.10 (6) Bileşiğinin IR Spektrumu



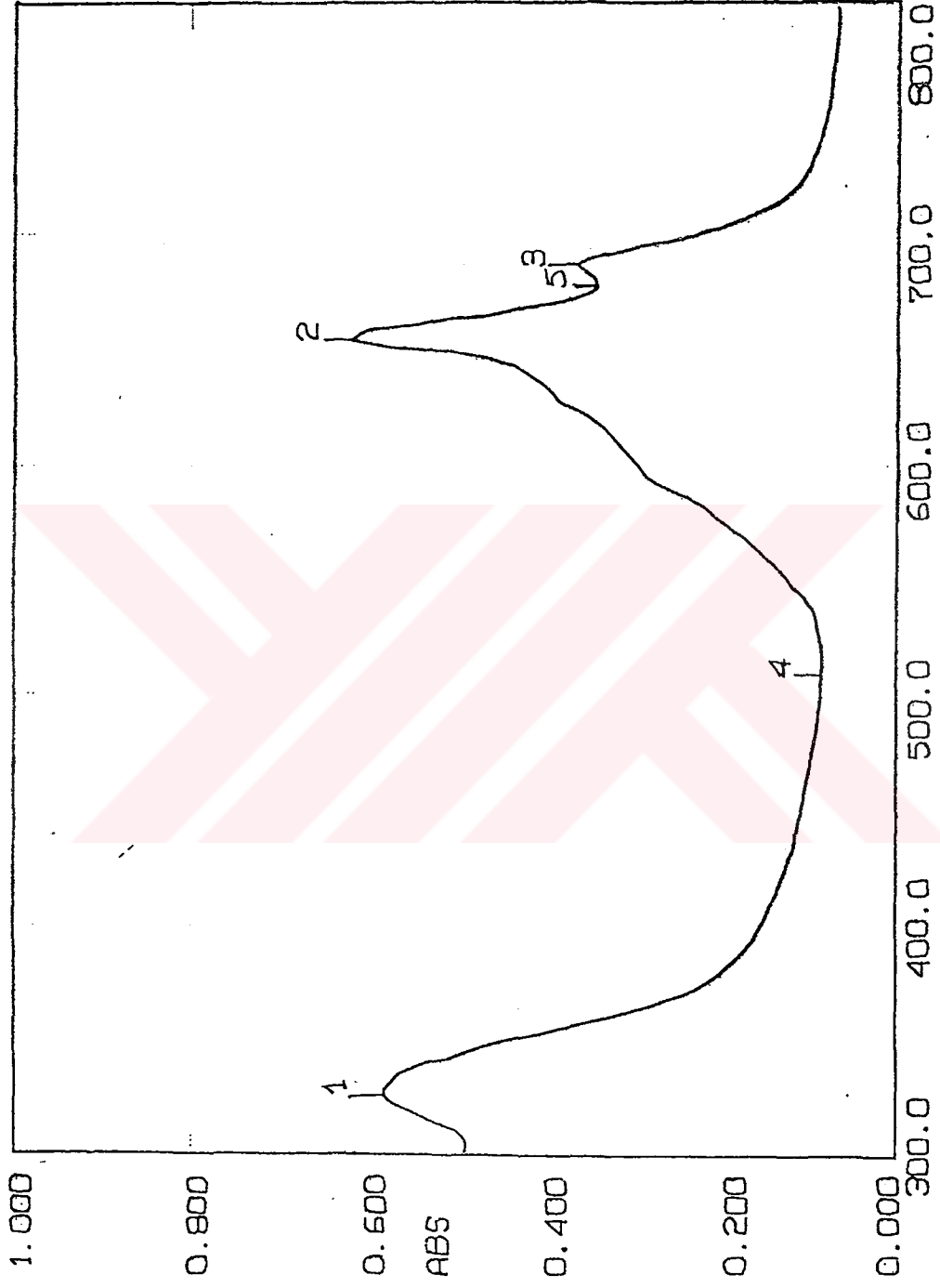
Şekil A.11 (6) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu



Şekil A.12 (7) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil A.13 (7) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu



Şekil A.14 (8) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini Bakırköy Lisesi'nde yaptı. 1994 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya bölümünden 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik programında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Yüksek Lisans öğrencisidir.

TEC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
PROJE MANTASYON BÖLÜMÜ